

EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM
TERMÉSZETTUDOMÁNYI KAR

A GAMMA-VALEROLAKTON ELŐÁLLÍTÁSA LEVULINSAV KATALITIKUS HIDROGÉNEZÉSÉVEL

KÖRNYEZETTUDOMÁNYI KARI TDK DOLGOZAT

Készítette:

STRÁDI ANDREA

KÖRNYEZETTUDOMÁNYI MESTER SZAKOS HALLGATÓ

Témavezető:

MIKA LÁSZLÓ TAMÁS

EGYETEMI ADJUNKTUS



BUDAPEST

2010

Tartalomjegyzék

Köszönetnyilvánítás	2
1. Bevezetés	3
<i>1. 1 Az emberiség környezet átalakító tevékenysége, túlnépesedés</i>	3
<i>1. 2 Fosszilis nyersanyagok</i>	6
1. 2. 1 Kőszén	6
1. 2. 2 Kőolaj	8
1. 2. 3 Földgáz	10
<i>1. 3 Megújuló energiaforrások</i>	12
<i>1. 4 Zöldkémia</i>	13
2. Fenntartható folyadék, a gamma-valerolakton	15
<i>2. 1 Alkalmazás lehetőségei</i>	17
2. 1. 1 Energetikai felhasználás	17
2. 1. 2 Vegyipari felhasználás	18
<i>2. 2 Levulinsav</i>	19
<i>2. 3 A gamma-valerolakton előállítása irodalmi adatok alapján</i>	20
2. 3. 1 Katalitikus hidrogénezés	20
2. 3. 2 Katalitikus transzfer hidrogénezés	21
<i>2. 4 Célkitűzések</i>	22
3. Levulinsav katalitikus hidrogénezése gamma-valerolaktonná	23
<i>3.1 A katalizátorok bemutatása</i>	23
3. 1. 1 Shvo katalizátor	23
3. 1. 2 Ruténium-trisz(acetil-acetonát)	24
3. 1. 3 Vízoldható foszfinok	24
<i>3. 2 Katalitikus hidrogénezés leírása, eredmények</i>	25
4. Kísérleti rész	32
5. Konklúziók, további célok	34
Irodalomjegyzék	35

Köszönetnyilvánítás

Hálával tartozom Prof. Horváth István Tamásnak és kutatócsoportjának, különösképpen témavezetőmnek Mika László Tamásnak a bizalmáért, valamint a nagynyomású reaktor, a gázkromatográfia és az NMR spektroszkópia használatában nyújtott szakmai segítségéért. Fábos Viktória távolléte ellenére nagyban hozzájárult tudásom fejlesztéséhez. Köszönöm Dibó Gábornak, hogy még alapszakos hallgatóként felhívta a figyelmem a téma nyújtotta lehetőségekre és biztatott a kutatásba való bekapcsolódásra, külföldi konferencián való részvételre. Végül, de nem utolsó sorban tisztelettel adózom családomnak, akik türelemmel és megértéssel voltak irántam az estig húzódó mérések és hétvégéken át tartó irodalmazások alatt is.

1. Bevezetés

1.1 Az emberiség környezet átalakító tevékenysége, túlnépesedés

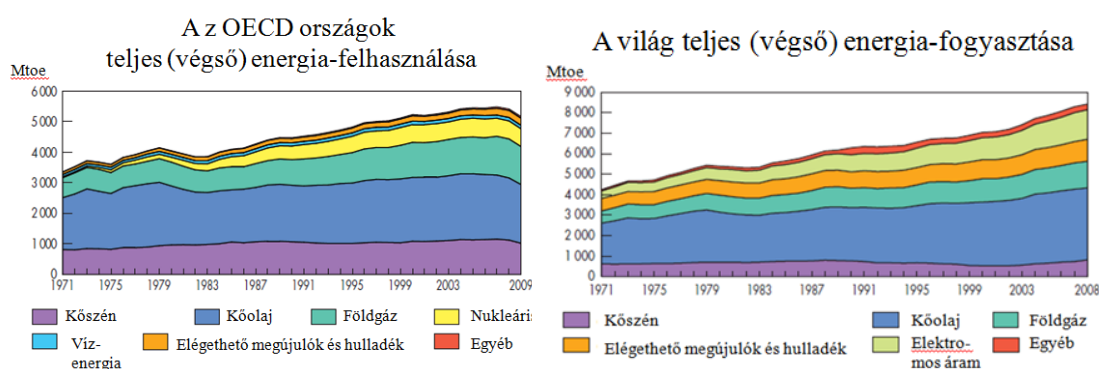
Az emberiség környezetének aktív átformálását már a mezőgazdaság kialakulásakor, 10-12 ezer évvel ezelőtt elkezdte gyakorolni. A talaj felszántásával, öntözőrendszerek kialakításával, a művelni kívánt területek növényzetének kiirtásával, valamint a haszonnövény- és állatfajok nemesítésének segítségével próbálta a lehető legnagyobb populációt eltartani az adott földterületen.¹ Jared Diamond, a Kaliforniai Egyetem geológus professzora (és Pulitzer-díjas író), különböző jelenkori és múltbéli civilizációk összeomlásáról írt könyvében részleteiben tárgyalja, milyen komplex problémákat okoz a meggondolatlan vagy kizsákmányoló környezet-alakítás. A Húsvét-sziget ökológiai katasztrófája az egyik legismertebb példa, ahol is az egymással rivalizáló kisebb törzsek a hatalom szimbólumaként tekintett óriási kőszobrok (moaik) mozgatásához felhasználták a rendelkezésre álló erdők összes faanyagát. Ennek folyamánaképpen nem tudott megmaradni a termőföld a lejtős térszíneken, mert éppen a gyökérzet volt hivatott összetartani a talajt és megvédeni a lefolyás okozta eróziótól. Az egyéb hatások (mint a túlhalászat, a behurcolt növények alkalmazkodóképességének hiánya stb.) miatt mezőgazdaságra alkalmatlanná vált sziget végül teljesen elnéptelenedett.²

Az említett jelenség nem egyedülálló és semmiképpen sem egyszerűsíthető egyetlen ok-okozati összefüggésre. Habár a technológiai fejlődés a kezünkbe adott olyan módszereket, amelyekkel képesek vagyunk növelni a földek termőképességét (mint az 1918-ban Nobel-díjjal³⁰ jutalmazott Haber-Bosch folyamat,³ amellyel légköri nitrogénből és földgáz bontásából előállított hidrogénből ammónia, majd ebből ammónium-nitrát műtrágya állítható elő)³ vagy egyre gyorsabban és többet termő fajokat hozhatunk létre, a jelenlegi 6,8 milliárd⁴ fős populáció életszínvonalának fenntartása igen nehézkes.

A népességrobbanás szembetűnő, ha megfigyeljük, hogy az 1950-es éveket követő 40 éven belül 2,5 milliárdról 5 milliárdra emelkedett (megduplázódott!) a Föld lakóinak száma.⁵ Ez kevesebb időintervallum, mint egy gyermek születéskor várható életkora, ami világátlagban 1960-ban 52,5 év, 2008-ban már 68,9 év volt, tehát emelkedő a tendencia ebben az esetben is.⁶ Könnyen belátható, hogy ha nő az átlag életkor, akkor az elkövetkezőkben egyre inkább fokozódni fog a túlnépesedés.

Az exponenciális népességnövekedés, azonban csak lineárisan emelkedő élelmiszerterménység problémája nem új keletű felismerés. Thomas Robert Malthus, az angol klasszikus közgazdaságtan kiemelkedő gondolkodója már 1798-ban a *Tanulmány a népesedés növekvéséről* című munkájában felhívta a figyelmet arra, hogy ilyen tendenciák mellett egyre több emberre egyre kevesebb élelmiszer fog jutni. A gazdaság felvirágzása okán tehát nem a jólét kiterjedése, sokkal inkább a nyomor elhatalmasodása várható. Véleménye szerint a végzetes kimenetelt megelőzően a természet önfenntartó ereje gondoskodni fog a szaporulat megfékezéséről.⁷ Népességre vonatkozó nézetei később nem bizonyultak teljes mértékben helytállóknak, azonban meghatározókká váltak a populáció-méret kedvezőtlen gazdasági hatásainak tekintetében. A Föld nem végtelenül kiaknázható készleteinek problematikája pedig nagyon is időszerűvé vált a XX-XXI században.

A jelenlegi életszínvonal fenntartása, még az erősödő társadalmi polarizáció ellenére is folytonosan emelkedő energia-szükséglettel jellemezhető, amelyről átfogó képet mutat a Nemzetközi Energia Ügynökség (International Energy Agency, IEA) legfrissebb statisztikája,⁸ az energiahordozók típusainak megnevezésével (1. ábra).



1. ábra. A világ és az OECD országainak teljes, végső energia-fogyasztása megatonna olaj egyenérték (1 Mtoe = $4.1868 \cdot 10^4$ TJ) egységben 1971 és 2009 között

Megfigyelhető, hogy amíg a világ teljes energia-felhasználása szigorúan monoton nő, addig az OECD (Organization for Economic Co-operation and Development, azaz Gazdasági Együttműködés és Fejlesztés Szervezete) tagországai, köztük az Egyesült Államok, Ausztrália, Új-Zéland, Dél-Korea, Mexikó, Izrael, Törökország és az EU legtöbb országa kevesebb energiát használt az utóbbi 2-3 évben. A maximális fogyasztás mértéke is jóval alacsonyabb ez utóbbi nációk esetében (5000 Mtoe, szemben a 8000 Mtoe körüli világátlaggal). Köszönhető ez a fejlődő technológiáknak,

energiatakarékos megoldásoknak. A legnagyobb fogyasztó tehát éppen a fejlődő harmadik világ, így például Kína és India. Oroszország és Szaúd-Arábia a két legtöbb kőolajat kitermelő ország, évente 946 megatonnányi termeléssel, ami a világ összes kőolajtermelésének 1/3 részét teszi ki, monopolhelyzetet kialakítva.⁹ Az energiafüggőség problematikus az Európai Unió fejlett térségei számára is. Az EU 27-ek átlagban 53.8%-ban függenek az energia-importtól.¹⁰

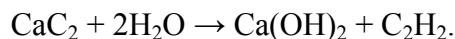
Az energetikai- és vegyipar alapvetően a fosszilis nyersanyagokra épül, ezek típusait és alkalmazási területeit az **1. 2 alfejezetben** mutatom be, majd a kiváltásukra alkalmas megújuló forrásokat foglalom össze. Mivel a Földön a legnagyobb mennyiségben a szénhidrátok állnak rendelkezésre, amelyek megújulók, és nagy részüket nem hasznosítják (például a mezőgazdasági hulladékokat) jelentős potenciál van a mindkét említett iparág számára hasznosítható, szénhidrátokból előállítható gamma-valerolaktonban (GVL).¹¹ A GVL-ről eddigi kutatások már bizonyították, hogy cukrokból előállítható.^{12,13} Ezen vegyület alkalmazásának előnyei és előállításának lehetőségei képezik dolgozatom fő témáját. Szintézisének közvetlen kiindulási anyaga a levulinsav, amelyből a zöldkémia alapelveit figyelembe tartva katalitikus hidrogénezés során állítottam elő a GVL-t. Az alkalmazott reakció körülményeket gázkromatográfia és NMR spektroszkópia segítségével követtem, a különböző katalizátorokat pedig összehasonlítottam a reakciók konverziója alapján, melyek dolgozatomban szintén leírásra kerültek.

1. 2 Fosszilis nyersanyagok

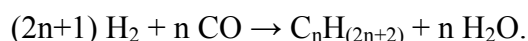
1. 2. 1 Kőszén

A szárazföldek és tengerpartok dús növényzetének eltemetett, reduktív körülmények között fosszilizálódott formája a kőszén. A szénülés folyamatában először az anaerob mikrobák segítségével tőzeg, majd magas hőmérséklet és nyomás hatására lignit, barnakőszén, feketekőszén és végül antracit keletkezik (ez utóbbi metamorfizációja során grafit jön létre). Főbb alkotórészei a szén, oxigén és a nitrogén, de kenet, hidrogént és foszfort is tartalmaz.

Az ipari forradalom (XIX. század) során óriási volumenben használták fel a kőszént, főként erőművekben és kohókban. A korabeli vasgyártás megerősödéséhez szervesen hozzájárult, hogy az anaerob hevítés során (a víz és az illékony szénhidrogének elpárolognak) a kőszénből képződött kokszt igen nagy hőmérsékleten ég, így általa lehetővé válik az ércből kiolvasztani és redukálni a fémeket.¹⁴ A vegyiparban nélkülözhetetlen forrása volt az acetilén-gyártásnak (kalcium-karbid hidrolízisével), melynek módszerét Friedrich Wöhler 1862-ben dolgozta ki. A kalcium-karbidot (CaC_2), melyet iparilag elektromos kemencében mészkőből és kokszból állítanak elő, vízzel reagáltatják, eredményképpen kalcium-hidroxid és acetilén keletkezik:



Későbbi, de lényeges felfedezés a Fischer-Tropsch folyamat:



Fischer és Tropsch német kémikusok 1940 körül használták a módszert először, amely során szintézisgázból (szénmonoxid és hidrogén gáz elegye) alkánok vagy akár dízel üzemanyag állítható elő.¹⁵

Annak dacára, hogy az emberiség ilyen széles körben és már a bronzkor (i.e. 3000-2000) óta¹⁶ használja a kőszént, alkalmazásának hátrányaira csak jóval később derült fény. Mély, felszín alatti rétegekből való kitermeléséhez nagy mennyiségű fedőközetet kell eltávolítani, amely tájsebeket hoz létre, a munkásoknak pedig komoly egészségügyi kockázatot jelent a szénpor.¹⁷ A felszínre kerülő meddő kőzetből a korábban levegőtől és víztől elzárt ásványok, mint például a pirit (FeS_2) oxidációja során savas közeg jön létre, ami a meddőhányón átszivárgó csapadékkal bemosódik,

szennyezve a felszíni- és talajvizet.¹⁸ Az elégetés által a légkörbe jutó korom pedig a tüdőben okoz elváltozásokat, akár tüdőrák kialakulásához is vezethet.¹⁹

Körbejárva az energia-ráutaltság témakörét, azt tapasztaljuk, hogy a kőszéntelepek (valamint a többi fosszilis energiahordozó telepei, ásványi nyersanyagok lelőhelyei stb.) eloszlása egyenetlen a Föld különböző területi egységein, ami nem meglepő, de annál inkább sarkalatos felismerés. A 2009-es év kőszén-kitermelésének 49.7%-át Kína szolgáltatta, az Egyesült Államok pedig a második legerősebb szénbányászati nagyhatalom, 919 Mt-t tett hozzá az összes kitermelt 5900 Mt-hoz.²⁰ A legkiterjedtebb ismert lelőhelyek szintén az említett két ország (valamint Oroszország) határain belül helyezkednek el, emiatt nem várható, hogy csökkenne e téren a polarizáció, így fokozván saját monopol helyzetüket és a kőszénben szegény államok hátrányát. Világviszonylatban mindez meghatározó lehet, ugyanis az elektromos áram előállításának a 40.1%-át még 2009-ben is szénégetésből fedezték.²¹

Összességében (amennyiben nem találnak újabb kőszéntelepeket) 2140-ig biztosított a szén utánpótlása, az IEA statisztikája szerint.²²

1. 2. 2 Kőolaj

Szerves eredetű (zooplanktonok és algák maradványai, melynek bizonyítéka az elemösszetétele: C 83-87%, H 10-14%, N 0.1-2%, O 0.1-1.5%), toxikus, gyúlékony ásványi nyersanyag, mely anaerob környezetben alakul ki a megfelelő földtani formációk (nagy permeabilitású, felülről vízzáró réteggel határolt antiklinárisok, csapdák) belsejében. Különböző típusú és molekulaméretű szénhidrogénekből tevődik össze, főként folyékony, de hőmérséklet- és nyomásviszonyoknak megfelelően gáznemű komponensei is lehetnek. Nagyrészt alkánokat, cikloalkánokat, aromás szénhidrogéneket tartalmaz, illetve kis mennyiségben fémeket, mint vas, nikkel, réz, kobalt, mangán vagy vanádium.

A kőolaj finomítása desztillációval történik. Ennek során forráspont alapján elválaszthatóak (frakcionálhatóak) a különböző anyagcsoportok, a legillékonyabbaktól kezdődően benzin (C₅ - C₁₀), majd petróleum (C₁₁ - C₁₂), gázolaj (C₁₃ - C₂₀), pakura (C₂₁ - C₃₁), bitumen (C₃₂ - C₅₀) formájában. A sokféle összetevőnek köszönhetően falehasználása széleskörű, oldószer, gyógyszerészeti és kozmetikai alapanyag, tüzelő- és üzemanyag, szigetelés és útépítés segédanyaga. Az elmúlt és jelen évszázad elképzelhetetlen lenne a petrolkémia termékei nélkül. Az élet minden területén

alkalmazott műanyag polimerek alapjait, a különböző monomereket (etilén, propilén stb.) főként kőolaj alapon, a fent említett frakcionált desztillációjával, majd technológiai feldolgozás révén állítják elő. A laikus számára megdöbbentő lehet, milyen széles a termékskála, még az aszpirin benzol gyűrűje is kőolajból származik.

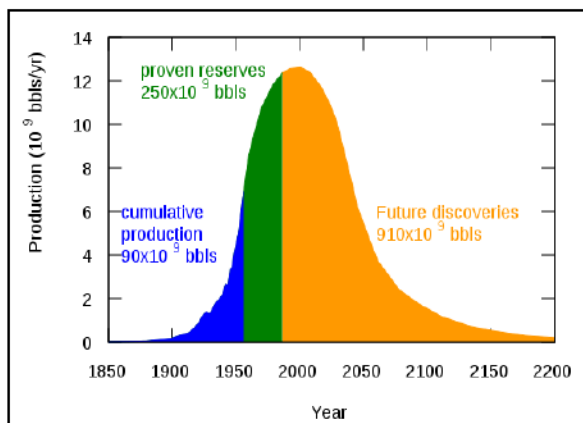
A kőolaj a kőszénhez hasonlóan a földfelszín alatt lelhető fel, a kitermelés nehézségei emiatt hasonlóak, mégsem egyformák. Az olaj felgyülemelésének helyeit, a csapdákat komoly technológiai apparátussal és tudással rendelkező kutatók keresik. A megtalálás esélye csak egy a paraméterek közül, a gazdaságos felszínre hozás lehetősége (és egyben a lelőhely kapacitása) azonban döntő. A nyersolaj feldolgozása, tárolása és szállítása jelentős mennyiségű energiát és pénzt szükségeltet, ezért a késztermék ára meghatározó, míg a világpiaci és keresleti viszonyok által fenntartott tőzsde a világ gazdaság alapját képezi.

A biztonsági előírások és auditok ellenére előfordulnak balesetek. Mivel nagy volumenben gazdaságos az olaj kezelése, többnyire nagy kiterjedésű környezeti károkat okoznak. A közelmúltból hozható példa a 2010. április 20-án felrobbant British Petrol Deepwater Horizon fantázianevű off-shore (mélytengeri) fúrótornyának katasztrófája (ez már a második ilyen szerencsétlenség kevesebb, mint egy éven belül). 11 dolgozó meghalt és 6 millió liter olaj folyt a Mexikói-öbölbe (ezt a mennyiséget a későbbiekben összesen több mint 90 millió literre becsülték) az 1500 méter mélyen lévő kútból.²³ Ez volt az USA történelmének legnagyobb olaj-katasztrófája. Különösképpen sérülékenynek minősítették az öböl nagy diverzitású parti vegetációját, beleértve a kékuszonyú tonhal (*Thunnus thynnus*) szaporodási helyeit. Az oceanológusok, biológusok és környezetvédők legnagyobb meglepetésére mégsem vált végzetessé a szennyezés, mert egy honos olaj-evő baktérium törzs a felszínen úszó, nehezen eltávolítható kőolaj jó részét sűrűbb, a tengerfenékről könnyebben összegyűjthető aszfalténné alakította át.²⁴ Ennek ellenére sajnos sok élőlény pusztult el, a hosszabb távú egészségi és természeti károkra pedig csak a jövőben derülhet fény.

Fosszilis forrás lévén a kőolaj is véges mennyiségben elérhető. Az említett világpiaci befolyása miatt sokakat foglalkoztat és foglalkoztatott a kitermelési csúcs (amihez képest a termelés már nem növelhető) elérésének időpontja. A két leghíresebb teória a Hubbert- és a Campbell-féle csúcsmélet. M. King Hubbert, a Shell Oil Kutatólaboratóriumgeofizikusa 1956-ban az USA kőolajtermelésének maximumát 1965-1970-re jósolta, amely a későbbiekben igen jó közelítésnek bizonyult a tényleges 1971-es dátumhoz képest.

A jelenséget leíró Hubbert-göbe matematikailag Gauss-görbéhez hasonlítható (2. ábra).

A kitermelés kezdetén, amikor a rendelkezésre álló készletek korlátlanak tűnnek, a termelés exponenciálisan növekszik, amíg az igények és a kitermelés növekedése egyensúlyba nem kerül



2. ábra. A Hubbert-görbe

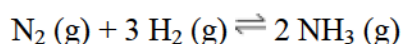
(maximum pont). Ezt követően az igények kielégítését csak további, nehezebben kitermelhető lelőhelyek felfedezése biztosíthatja, amit egyre drágábban lehet megvalósítani. A kitermelés növekedése tehát fokozatosan csökkenni kezd, és a Hubbert-pontban nullává válik.²⁵ A görbe alakja eltér a szimmetrikus Gauss-görbétől, ez látható a 2. ábrán. Kékkel a növekvő kitermelés, zölddel a bizonyított készletek, sárgával a jövőbeli esetleges új mezők felfedezéséből eredő olajmennyiséget tüntették fel (egysége: bbls, azaz hordó ~ 159 L). A világ egy főre jutó erőforrás-előállítás a hetvenes évekig ténylegesen emelkedett, majd az első olajválság (1973) idején megtorpant. Azóta azonban csökkenőben van. Colin J. Campbell, a kortárs amerikai geofizikus, a Scientific American hasábjain 1998-ban megjelentetett cikkében az egész világra vonatkozó olajcsúcsot 2010-re prognosztizálta.²⁶

A korábban már idézett IEA statisztikai gyűjteményéből megtudhatjuk, hogy csökkenő tendenciát mutat a kitermelés, nagyjából 2008 óta.²⁷ Legnagyobb mennyiségben az említett Oroszország és Szaúd-Arábia, valamint az Egyesült Államok termel ki, utóbbi a fő importőrök között az első, míg Japán és Kína a második, illetve a harmadik helyen osztozik. Ismét felmerül hát a polarizáltság és a függőség problémája, a világ kőolajának 33%-át az említett három állam hozza felszínre és bocsátja áruba. Az elektromosság termelésében azonban lényeges változás történt az olajválság óta, az akkori 24.7% helyett 2008-ban már csak 5.5%-ban generálnak áramot kőolajjal működtetett erőművekben. Helyét átvette a földgáz és a nukleáris energia.²⁸ Az ismert lelőhelyek kimerülését 2047-körülre jósolja az Energia Szövetség.²⁹

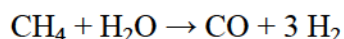
1. 2. 3 Földgáz

Gáznemű, gyúlékony energiahordozó, mely egyéb fosszilis nyersanyagokkal (kőolaj, kőszén) együtt fordul elő. Sokáig az olaj kitermelésének melléktermékeként kezelték. Főként metánból, de maximum 20%-ig terjedően más, több szénatomos szénhidrogénekből (például etánból) áll. Kialakulása a metanogenezist végző mikroorganizmusoknak köszönhető, melyek lápokban, mocsarakban élnek.

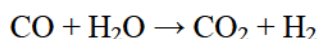
Mielőtt a több kilométer hosszú gázcsövekben elérne a fogyasztóhoz, a nyers földgázt finomítják. A kezelés során eltávolítanak minden összetevőt a metánon kívül, melléktermékként kenet, vizet, szén-dioxidot, hidrogént, nitrogént, illetve etánt, propánt, butánt és pentánt nyernek ki. A finomított gáz alkalmazási lehetőségei korunkban igen széleskörűek. Elégetésével elektromos áram fejlesztésére, üzemanyagként, háztartási használatban főzésre, fűtésre, vízmelegítésre alkalmas. Vegyiparban az 1918-ban Nobel-díjjal jutalmazott³⁰ Haber-Bosch³ eljárás során nitrogént képesek fixálni a nitrogén- és hidrogéngáz (valamint hozzáadott vasoxid katalizátor) segítségével:



Az így készült ammónia a műtrágyák alapvető összetevője (100 millió tonna évente!),³¹ amely a túlnépesedéssel küzdő harmadik világ szükségleteinek kielégítéséhez elengedhetetlennek bizonyul. A hidrogéngáz előállítása szintén földgázból történik, melyhez több módszer is adott, így például a katalitikus gőz-reformálás (steam reforming, STR).³²



A földgáz fő alkotóját, a metánt (CH_4) 700 – 1100°C-on, nikkel tartalmú vegyülettel katalizálva vízzel reagáltatják, így szén-monoxidot és hidrogént kapnak, az eljárás azonban igen drága. Megvalósítható ezen kívül az alacsony hőmérsékletű víz-gáz reakció (water-gas shift reaction, WGSR) is,³³ melyet gyakran összekapcsolva alkalmaznak az STR-rel:



Ebben az esetben (gazdaságosan a fent említett gőz-reformálásból származó) szén-monoxidot reagáltatják vízzel, a termék szén-dioxid és hidrogéngáz lesz. Ez utóbbi az

alapvető vegyipari alkalmazása mellett a jövő üzemanyagcellás autóinak hajtóanyagaként szolgálhat, ahogy a kilencvenes évek végén olvasható volt a *Journal of Power Sources*³⁴ illetve a *Cathalysis Today*³⁵ hasábjain vagy az 1994-ben Nobel díjjal jutalmazott Oláh György 2006-ban megjelent könyvében (*Beyond Oil and Gas: The Metanol Economy*).³⁶

Földgáz égetésével kevesebb kén- és szén-dioxid szabadul fel, mint a kőolaj esetében,³⁷ így üzemanyagként ebből a szempontból zöldebbnek tekinthető, ugyanakkor a légkörbe kerülve jelentős felmelegítő potenciállal rendelkező üvegházhatású gáz (lévén a fő komponense a metán). Szállítása és tárolása is aggályokat vet fel, mert fokozottan gyúlékony és robbanásveszélyes.

Miként a korábbiakban tárgyalt fosszilis energiahordozóknál, úgy a földgázra is igaz, hogy a világ készleteinek nagy részén kevés állam osztozik. Oroszország, Irán és Katar tudhatja magáénak az ismert lelőhelyek legnagyobb részét, jóval többet, mint a jelenlegi egyik legnagyobb kitermelő és fogyasztó Egyesült Államok.³⁸ Európa országai közelről ismerhették meg az Oroszországtól való függés árnyoldalait, amikor 2009-ben a Gazprom szüneteltette a szállítást Ukrajnának, ezen keresztül pedig egész Dél- Kelet Európának.³⁹

A Nemzetközi Energia Ügynökség adatai szerint 2068-ig biztosan ellátják a Föld lakóit a ma ismert és feltérképezett földgáz-lelőhelyek.

Összefoglalóan tehát a felsorolt fosszilis nyersanyagok nélkülözhetetlen részei a gazdasági, energetikai, ipari, vegyipari és nem utolsósorban a lakossági szférának. Az emberi társadalmak már több ezer éve használják őket, de a legtekintélyesebb mértékben az ipari forradalom óta nőtt meg a kínálat. Mivel a népesség és a kereslet exponenciális jelleggel növekszik, azonban a kitermelés lehetőségei végesek (a kőolaj esetén már leszálló ágban van a lelőhelyek kiaknázzható nyersanyagtartáléka), erősödik a motiváció az újabb anyagok és technológiák kifejlesztésére. Természetesen a környezetszennyezés, valamint a bányászattal, szállítással és tárolással járó kockázatok visszaszorítása sem elhanyagolható jelentőségű a kutatásokban. Az **1. 3 alfejezetben** a megújuló energiaforrásokat sorolom fel röviden, melyek nagyban könnyíthetnek az energia-függőségen és közelebb visznek a környezetbarát energetika megvalósításához.

1. 3 Megújuló energiaforrások

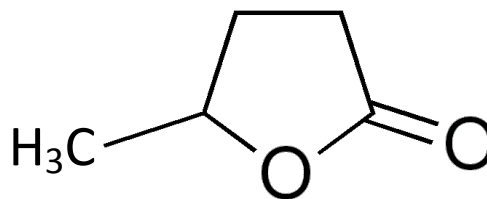
A megújuló energiaforrások olyan közegek, természeti jelenségek, melyekből energia nyerhető, akár naponta többször, ismétlődően rendelkezésre állnak, vagy emberi beavatkozás nélkül néhány év alatt újratermelődnek. Kihasználtságuk még korántsem maximális, azonban 2000 és 2009 között a világ megújuló erőforrással működő létesítményeinek száma megtriplázódott, a U.S Department of Energy (az Egyesült Államok Energiaügyi Minisztériuma) szerint.⁴⁰

Ezen energiaforrások többféleképpen osztályozhatók, jelen esetben a felhasználásukra összpontosítva sorolom fel őket. Elektromos áram termelésére alkalmasak a szélturbinák, napelemek, vízi- (folyami, árapály- és hullámenergia) valamint a biomassza vagy biogáz égetésével működő erőművek, de akár a geotermikus energia is. Ez utóbbit főként hőtermelésre hasznosítják, ahogyan a napkollektorokat is. Tüzelő- és üzemanyagként pedig szintén használható a biogáz és a biomassza, valamint a biodízel és az etanol. A legszélesebb körben elterjedt bio üzemanyagokat az e célra termesztett vagy hulladékként visszamaradt növényi részekből állítják elő. Immáron nagy volumenben (73.9 milliárd liter)⁴¹ termelik az etanolt, mely cukrok vagy keményítő fermentálásával (de akár algák segítségével) állítható elő és jelentős potenciált látnak a biodízelen (olajokból vagy zsírokból átészterezéssel készül). Problémát vet fel azonban, hogy amíg egymilliárd ember éhezik a Földön,⁴² addig etikus-e a termőföldek egy részét az energetikai ipar számára kivonni az élelmiszer-termelésből.⁴³

Ahogyan minden energiaforrás, úgy a nap-, a szél- és a vízenergia, a geotermikus hő, illetve a biomassza termeléséhez ideális környezeti viszonyok egyenetlen területi eloszlást mutatnak, akárcsak a fosszilis nyersanyagok lelőhelyei. A megújulók előnye többek között a sokféleségük, és hogy regionálisan megvalósíthatók, akár kombináltan.

Az energetikában tehát rendelkezésre állnak olyan erőforrások (jórészt kidolgozott technológiákkal karöltve), melyek megújulók és kiválthatják a fosszilis tüzelőket. Emellett a kőolaj és a földgáz vegyiparban betöltött szerepe (ami pedig igen lényeges) is ellensúlyozható, méghozzá a szénhidrátok segítségével, melyek a legjelentősebb mennyiségben jelen lévő vegyületek Földünkön. Összes szerves széntartalomra (TOC) nézve 100 milliárd tonna biomassza keletkezik évente.⁴⁴ Ennek nagy részét nem használja fel az emberiség, csupán 3-4 %-át.⁴⁵ A nem ehető

szénhidrátok átalakításával egy újabb megújuló-alapú energia- és vegyi anyag-forrást kaphatunk, egy ciklikus észtert, a gamma-valerolaktont, röviden GVL-t (3. ábra). A környezetbarát szintetizálás megvalósításához azonban elengedhetetlen a fenntartható- vagy zöldkémia ismerete.



3. ábra. Gamma-valerolakton

1. 4 Zöldkémia

A vegyipar megítélése a köztudatban általánosan negatívnak mondható. Összekapcsolódott ugyanis a mérgező vegyszerek környezetet károsító katasztrófáinak emlékével. Korszakalkotó személyiség volt Rachel Carson, aki a 1962-ben írta meg a *Néma Tavasz* című világhírű könyvét, mellyel felhívta a figyelmet a „halál elixírjei”, a klórozott szénhidrogének (mint például a diklór-difenil-triklóretán, röviden DDT) és a szerves foszforsav-észterek (mint a malathion és a parathion) veszélyeire. Ekkortól számítják az állami környezetvédelem létrejöttét. A zöldkémia jelentősége abban áll, hogy olyan kémiai termékek és eljárások tervezését foglalja magában, melyek eredményeként csökken vagy megszűnik a környezetre veszélyes anyagok előállítása és felhasználása.⁴⁶ Ennek lényegét 12 alapelvben foglalta össze Anastas és Warner a *Green Chemistry: Theory and Practise* című könyvükben.⁴⁷

1. *Jobb megelőzni a hulladék keletkezését, mint keletkezése után kezelni.*
2. *Szintézisek tervezésénél törekedni kell a kiindulási anyagok maximális felhasználására (minél nagyobb atomhatékonyság).*
3. *Lehetőség szerint már a szintézisek tervezésénél olyan reakciókat célszerű választani, melyekben az alkalmazott és a keletkező anyagok nem mérgező hatásúak és a természetes környezetre nem ártalmasak.*
4. *Kémiai termékek tervezésénél törekedni kell arra, hogy a termékekkel szembeni elvárások teljesítése mellett mérgező hatásuk minél kisebb mértékű legyen.*
5. *Segédanyagok (oldószerek, elválasztást elősegítő reagensek, stb.) használatát minimalizálni kell, s amennyiben szükséges, ezek „zöldek” legyenek.*

- 6. Az energiafelhasználás csökkentésére kell törekedni (szobahőmérséklet és atmoszférikus nyomás).*
- 7. Megújuló nyersanyagokból válasszunk vegyipari alapanyagokat.*
- 8. A felesleges származékképzést kerülni kell.*
- 9. Reagensek helyett szelektív katalizátorok alkalmazását kell előtérbe helyezni.*
- 10. A kémiai termékeket úgy kell megtervezni, hogy használatuk végeztével ne maradjanak a környezetben, és bomlásuk környezetre ártalmatlan termékek képződéséhez vezessen.*
- 11. Új és érzékeny analitikai módszereket kell használni a vegyipari folyamatok in situ ellenőrzésére, hogy a veszélyes anyagok keletkezését idejében észleljük.*
- 12. A vegyipari folyamatokban olyan anyagokat kell használni, amelyek csökkentik a vegyipari balesetek (kémiai anyagok kibocsátása, robbanás, tűz) valószínűségét.*

Napjainkban elterjedően van a fenti alapelvek betartására alapuló kémia, több cikk és könyv is megjelent, sőt az Angol Kémiai Egyesület (Royal Society of Chemistry) révén 1999 óta folyóirat is jelenik meg a témában, *Green Chemistry* címmel.

Munkám során nem mérgező, biomasszából előállítható alapanyagú vegyületet használtam, és szelektív, újrahasználható katalizátor által segített reakcióban melléktermék keletkezése nélkül környezetbarát, biztonságos anyagot állítottam elő.

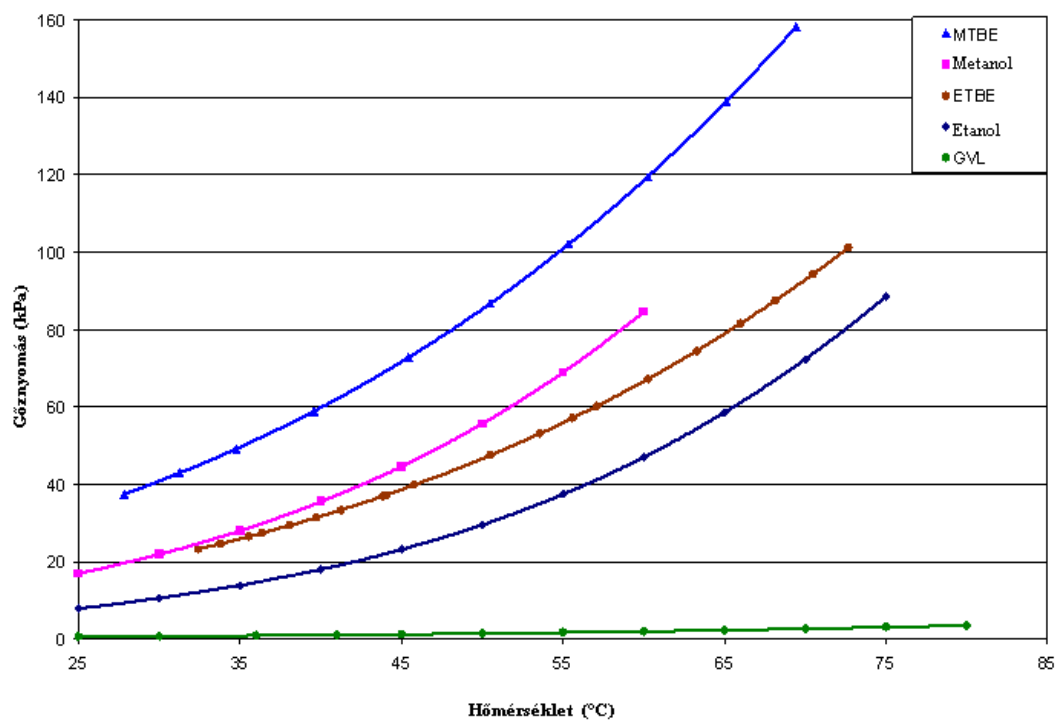
2. Fenntartható folyadék, a gamma-valerolakton

A fenntartható energetikai- és vegyipar megvalósításának lényegi pontja az olyan alapanyagok kidolgozása, melyek átvehetik a kimerülőben lévő fosszilis nyersanyagok szerepét a jövőben. A különböző lehetséges folyadékok közül, mint például a metanol,³⁶ az etanol, a metil-terc-butiléter (MTBE) vagy a 2-metil-tetrahidrofuran (2-Me-THF), a gamma-valerolakton fizikai és kémiai tulajdonságai kiemelkedően kedvezőnek bizonyultak, ahogyan az alábbi táblázatban (4. ábra) látható.¹¹

	Metanol	Etanol	MTBE	2-Me-THF	GVL
Moláris tömeg (g/mol)	32.04	46.07	88.15	86.13	100.12
C (w%)	37.5	52.2	66.1	69.7	60
H (w%)	12.6	13.1	13.7	11.6	8
O (w%)	49.9	34.7	18.2	18.7	32
Forráspont (°C)	65	78	55	78	207-208
Olvadáspont (°C)	-98	-114	-109	-136	-31
Sűrűség (g/cm ³)	0.791	0.8	0.74	0.86	1.05
Lobbanáspont (°C)	11	17	-33	-11	96
LD ₅₀ , orális-patkány (mg/kg)	5628	7060	4800	N/A	8800

4. ábra. A GVL különböző fizikai és kémiai tulajdonságainak összehasonlító táblázata

Az élelmiszer-adalékként is alkalmazott GVL ezáltal az egyike lehet a legfontosabb alapanyagoknak, hiszen felhasználható mind energia, mind pedig szén alapú termékek előállítására, szénhidrátokból előállítható, így tehát megújuló, könnyen és biztonságosan tárolható és szállítható. Alacsony fagyásponttal és magas forrás- és lobbanásponttal rendelkezik. Gőznyomása jelentősen alacsonyabb, mint az a metanol, etanol vagy a metil- illetve etil-tercbutiléter (ETBE) esetében tapasztalható (5. ábra). Ennek köszönhetően a párolgási veszteség, gyúlékonyság és robbanásveszély is jóval alacsonyabb. Illata kellemes, de nem erőteljes, levegőn stabil, vízzel való korlátlan elegyedése pedig jelentősen elősegíti a környezetben való lebomlását. Vízzel nem képez azeotróp elegyet, ezért attól való elválasztása könnyű.⁴³ Horváth Professzor és kutatócsoportja által végzett kísérletek során igazolták, hogy a GVL egy hónapos zárt edényben való tárolás után sem hajlamos peroxidosodásra, amely biztonságosságát igazolja.¹³



5. ábra. A GVL gőznyomásának összehasonlító táblázata

2. 1 A GVL alkalmazásának lehetőségei

2. 1. 1 Energetikai felhasználás

A MOL Rt. TKD DS Technológia- és Projektfejlesztés Analitika által laboratóriumi motorokban végzett kísérletei azt mutatták, hogy a 95-ös oktánszámú motorbenzin és a GVL 9:1 arányú elegyének tulajdonságai összemérhetők a 95-ös oktánszámú motorbenzin és bioetanol azonos arányú elegyének tulajdonságaival (6. ábra). Mindez azt jelenti, hogy a gamma-valerolakton alkalmas lehet üzemanyag-adalékként való felhasználásra.⁴³

	MSZ EN 228 termékszabvány	AN-95 benzin	90 v/v% AN-95 + 10 v/v% EtOH	90 v/v% AN-95 + 10v/v% GVL
Sűrűség (15°C, kg/m ³)	720–775	733,5	737,8	765,8
Oxidációs stabilitás (perc)	min. 360	OK	OK	OK
Peroxid-szám (mg/kg)	1,75	1,40	1,72	
Gőznyomás (DVPE) (kPa)	45–60 (nyár) 60–90 (tél)	54,6	65,1	56,6
Gőznyomás (ASVP) (kpa)		63,0	71,0	62,2
Elpárolgatott mennyiség 70°C-ig (v/v%)	20–48 (nyár) 22–50 (tél)	27,2	47,9	24,1
Elpárolgatott mennyiség 100°C-ig (v/v%)	46–71	52,3	57,3	46,2
Elpárolgatott mennyiség 150°C-ig (v/v%)	min. 75	90,0	90,7	80,0
Végforráspont (°C max.)	210	181,9	181,6	202,2
Desztillációs maradék (v/v%)	max. 2	1,0	1,0	0,9
Fuvatás utáni gyantatartalom (mg/100ml)	1,9	1,6	1,9	
Tényleges gyantatartalom heptános mosás után (mg/100 ml)	max. 5	0,5	0,8	0,8
Korrózió rézlemezen	1. osztály	1A	1A	1A
Motor oktánszám	min. 85	88,8	89,3	89,2
Kísérleti oktánszám	min. 95	97,2	97,4	97,3

6. ábra. 90 v/v% 95-ös motorbenzin + 10 v/v%-os GVL elegyének összehasonlítása a hasonló etanol eleggyel a tiszta 95-ös benzinnel és a termékszabvánnyal

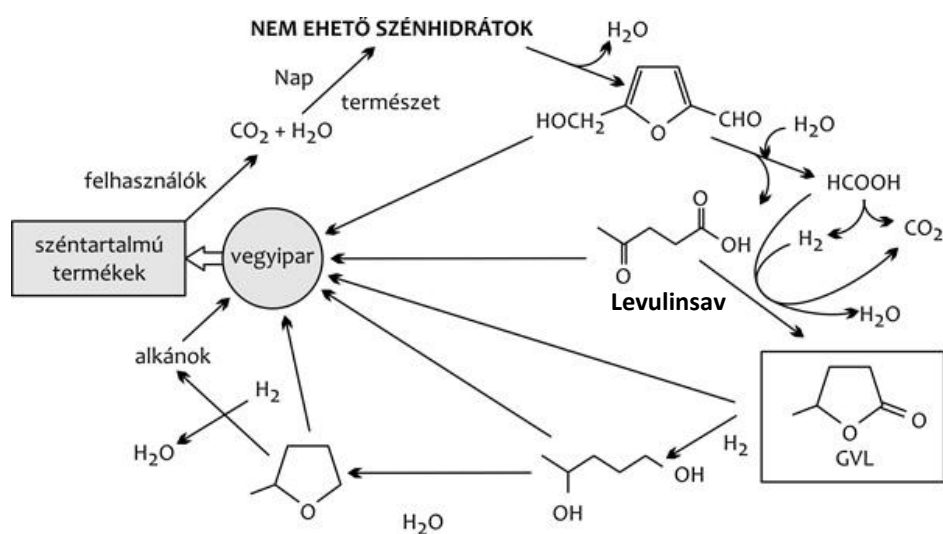
Látható, hogy (alacsony gőznyomása lévén) a gamma-valerolakton kevésbé párolog, mint a 95-ös motorbenzin, illetve az etanol-benzin elegy, az általa képviselt oktánszám pedig igen kissé marad csak el a többitől.¹² Minderre már a Shell kutatói is felfigyeltek.⁴⁸

A GVL gyújtófolyadékként való alkalmazását az említett kutatócsoport szabadalmaztatta. Szemben a korábban használt petróleum alapú gyújtófolyadékokkal, lámpák és mécsesek éghető folyadékaival a GVL nem lobban be hirtelen és magasabb hőmérsékleten ég (így kevesebb szén-monoxid szabadul fel), ezáltal biztonságosabb. A láng mérsékelten, egyenletesen és füstmentesen ég. A manapság oly divatos grillezéskor esetlegesen bekövetkező égési sérülések ez által kiküszöbölhetők, ahogyan a szén-monoxiddmérgezés is.⁴⁹ Maga a folyadék pedig környezetbarát és kellemes illatú.

2. 1. 2 Vegyipari felhasználás

A jelen és a múlt vegyi anyagainak alapja a kőszén, a földgáz, és különösképpen a kőolaj, amint az a fosszilis nyersanyagokról szóló **1. 2 alfejezetből** is kiderült. Egészen a termőföldet dúsító műtrágyáktól az oldószereken keresztül a gyógyszerek át a műanyagokig minden, ami körülvesz bennünket, kapcsolódik valamilyen módon a vegyiparhoz, ami közel 70 000 különböző terméket állít elő.

Az alkánok (C_nH_{2n+2}) telített szénhidrogének. Előállításuk kőolajból történik, halogénezés, oxidálás, nitrálás, szulfonálás, szulfo-klórozás vagy a hőbontás során. Végeredményképpen oldószereket, mosó- és tisztítószereket, benzint, karbonsavakat, alkoholokat és sok más mindennap szükséges anyagot kapunk. Horváth és munkatársai megmutatták, hogy a GVL katalitikus hidrogénezésével alkánokat (mint például a 2-Me-THF és az 1,4-pentándiol) lehet nyerni, így ebben a kontextusban képes lehet helyettesíteni a kőolajat,⁴⁶ a vegyipar sokrétű alapanyaga lehet (7. ábra).⁵⁰ Más források szerint akár ionos folyadékként is használható a GVL.⁵¹

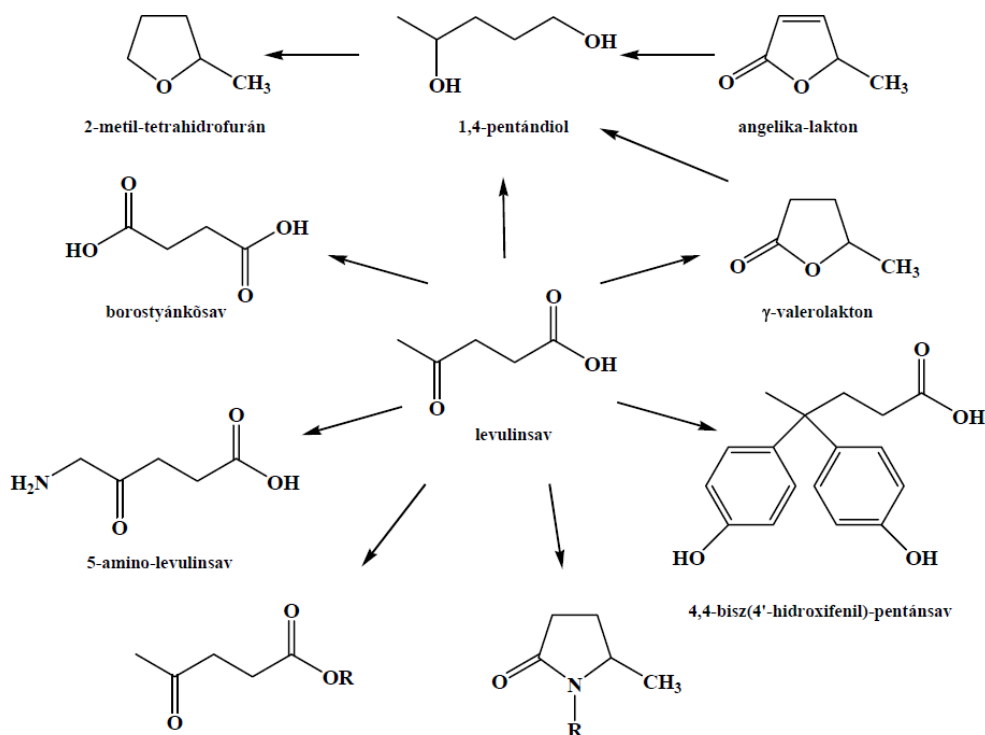


7. ábra. A GVL alapú vegyipar vázlatja

2. 2 Levulinsav

A levulinsavat (acetyl-propionsav), amely bizonyítottan átalakítható gamma-valerolaktonná,^{58,59} az iparban mezőgazdasági hulladékból (cellulóz, hemicellulóz) állítják elő. A hozam azonban alacsony, mert a kiinduló vegyület, az 5-(hidroximetil)-2-furfural (HMF) savas hidrolízise során a várt levulinsav és a hangyasav mellett polimerek is keletkeznek.⁵² A folyamatban erős sav (HCl, H₂SO₄) jelenlétében a HMF-t hidrolizálják 100°C-on, így hexózok elegye keletkezik, ezután híg sósavval kezelve 200°C-on alakul ki a levulinsav. Újabb kutatásokban cellulóztartalmú fahulladékok,⁵³ és papírhulladék felhasználásával⁵⁴ akár 60%-os hozamot is képesek elérni. Az ELTE Kémiai Intézetében pedig Dibó és Mika kutatócsoportja dolgozik cellulóz, kitin valamint kitozán alapú levulinsav-előállítás és átalakítás, mikrohullámmal segített reakciókban.

Ezen vegyületet és származékait napjainkban is sokféle módon hasznosítják, az átalakításából nyerhető vegyületek a 8. ábrán láthatók. Észtereit lágyítóként, oldószerként vagy ételízesítőként, esetleg üzemanyag-adalékként (oktán- vagy cetánszám növelésére), míg kalcium sóját intravénás kalcium injekcióként,⁵⁵ nátrium sóját pedig környezetbarát fagyálló folyadékként alkalmazzák.⁵⁶ Egyéb heterociklikus vegyületekké, telített és telítetlen ketonokká is alakítható.⁵⁷



8. ábra. A levulinsav átalakításával nyerhető vegyületek

2. 3 A gamma-valerolakton előállítása irodalmi adatok alapján

2. 3. 1 Katalitikus hidrogénezés

A GVL szerkezetét 1881-ben írták le. Messerschmidt allil-ecetsav hidrogén-bromid oldattal történő reakciójával állította elő,⁵⁸ míg Wolff a levulinsavat nátrium-amalgám hozzáadásával redukálta gamma-hidroxi-valeriánsavvá, amelyből egy víz molekula kilépésével keletkezik a gamma-valerolakton.⁵⁹ A későbbiekben Schutte és kutatótársai platina-oxid katalizátorral, hidrogéngáz segítségével végezték a levulinsav katalitikus hidrogénezését (2-3 atm. nyomás alatt), ám felismerték, hogy az alkalmazott oldószer befolyással van a reakció sebességére.⁶⁰ Az ideális oldószernek a dietil-éter bizonyult, amely zöldkémiailag szempontból nem előnyös. Raney-nikkel katalizátor alkalmazásáról többen is publikáltak,^{61,62} de a túlhidrogénezésből származó melléktermékek, mint az 1,4-pentándiol és a HMF csökkentették a kitermelést. A réz-kromittal történő katalizálás is hasonló eredményre jutott, azonban réniummal sikerült jó kitermelést elérni. Rénium-heptoxiddal 71%, rénium(IV)-oxid hidráttal 200 atmoszférás hidrogén-nyomás alatt 150°C-on pedig 100%-os hozamot könyvelhettek el.⁶³ Az irodalomban palládium, irídium, platina, ródium és ruténium alapú katalizátorokkal, illetve azok különböző szilárd hordozókkal, alumínával vagy szilikáttal kombinált használatával is találkozhatunk.⁶⁴ Általánosan a ruténium alapú katalizátorok terjedtek el leginkább, alkalmazzák mind homogén,⁶⁵ mind heterogén⁶⁶ katalitikus hidrogénezés esetén.

Mehdi és munkatársai 2008-ban igen biztató konverzióval alkalmazta a ruténium-trisz(acetil-acetonát) ($\text{Ru}(\text{acac})_3$) tiszta(3-szulfófenil)-foszfínnal (TPPTS) 95% GVL kitermeléssel, valamint tributil-foszfínnal (PBU_3) 100% GVL kitermeléssel.¹² Előbbi kísérletet 70 bar hidrogén-nyomás alatt, 140°C-on, 12 óráig (etil-acetáttal nitrogén alatt extraktálva, majd azt redukatív közegben eltávolítva), míg utóbbit ammónium hexafluoro-foszfáttal (NH_4PF_6) 100 bar hidrogén-nyomás alatt, 135°C-on 8 óráig nagy nyomású NMR csőben végezte.

A molekuláris hidrogénezéssel történő redukálás hátránya, hogy olcsó, megújuló alapú hidrogént nehéz előállítani (bár biogázból⁶⁷ és algákkal⁶⁸ való hidrogén előállításra is publikáltak már eredményeket), de a későbbiekben javaslatot teszek – egy már szabadalmaztatott reakcióból származó – molekuláris hidrogén in situ alkalmazására.

2. 3. 2 Katalitikus transzfer hidrogénezés

A transzfer hidrogénezés során gáz állapotú hidrogén helyett más hidrogéndonort használnak fel. Ezzel együtt kevésbé érélyes körülmények között zajlik a reakció, légköri nyomáson. Leggyakrabban egy- vagy kétértékű alkoholokat, hangyasavat, nátrium-formiátot, esetleg ciklikus étereket, aminokat, aldehideket illetve vizet használnak hidrogénforrásként.⁶⁹

A levulinsav gamma-valerolaktonná való katalitikus transzfer hidrogénezésére korábban nem volt példa az irodalomban (csupán alkoholok ketonná történő oxidációjának mellékágaként).⁷⁰ Fábos 2009-ben írt disszertációjában azonban közölte, hogy hidrogéndonorként hangyasavat és emellett ruténium katalizátortort használva megvalósítható a reakció.¹³ A hangyasav a levulinsav előállításának társterméke, így transzfer hidrogénezéssel a levulinsav a vele egy reakcióban képződő hangyasavval hidrogénezhető. A folyamat során szén-dioxid és 4-hidroxi-valeriánsav keletkezik, melyet ez utóbbi vízvesztéssel járó gyűrűzáródása követ, végterméke a GVL. A Watanabe-féle⁷¹ vízdoldható ruténium katalizátorral csak 25% konverziót sikerült elérni és megjelentek melléktermékek is (1,4-pentándiol és 2-Me-THF), ezért egy másik ruténium katalizátorra volt szükség. A Shvo⁷² és később Casey⁷³ által karbonil csoportot tartalmazó vegyületek transzfer hidrogénezéséhez javasolt Shvo-katalizátor segítségével közel 100%-os GVL hozamot sikerült elérni, mely eredmény szabadalmi oltalom alá került.⁷⁴ A reakció igen szelektívnek bizonyult, nem jelentek meg a túlhidrogénezésből adódó melléktermékek. A legmagasabb konverziót 1,5-szörös hangyasav/levulinsav és 1200-szoros, illetve 2400-szoros levulinsav/katalizátor aránnyal érték el (mindkét esetben 99,9%-os konverzióval), 100°C-on, 8 órán át végzett transzfer hidrogénezéssel. Fontos eredmény, hogy a reakciót nátrium-formiát (NaOOCH) alkalmazása nélkül vitték véghez (Casey ajánlásával ellentétben).

2. 4 Célkitűzések

Alapszakos diplomamunkám során a gamma-valerolakton irodalmi hátterét tanulmányozva felkeltette az érdeklődésemet Horváth Professzor és kutatócsoportjának munkássága. Miként azt a korábbi fejezetekben bemutattam, a GVL potenciálisan alkalmas megújuló energia- és vegyipari alapanyagként való alkalmazásra, csökkentvén a fosszilis forrásoktól való függőséget. Hulladékból történő előállítása lehetőséget ad a nagy mennyiségben keletkező növényi szerves anyagok hatékony felhasználására, míg üzemanyag-adalékként a már alkalmazásban lévő etanollal közel azonos súllyal szerepelhet, de fizikai és kémiai tulajdonságai alapján mindenképpen biztonságosabb. Gyújtófolyadékként szintén megbízhatóbbnak mutatkozott, mint az eddig használt keverékek. Alkánokká alakításával pedig a petrokémia legtöbb termékének kiinduló vegyülete lehet. Előnyei között említhető még, hogy biztonságosan tárolható és szállítható, a víztől könnyen elválasztható, hiszen azzal nem képez azeotróp elegyet (szemben az etanollal), kevéssé párolog az alacsony gőznyomásának köszönhetően és a természetben hamar lebomlik. Mindemellett nem mérgező, kellemes illata pedig felismerhetővé teszi, anélkül, hogy kellemetlen hatást váltana ki.

Munkám célkitűzése, hogy a zöldkémia alapelveinek figyelembevételével összehasonlítsam a klasszikus homogén katalitikus hidrogénezési és a katalitikus transzfer hidrogénezési reakciókat a GVL előállításában.

Kísérleteim során a katalitikus hidrogénezéshez a Mehdi¹² által leírt Ru(acac)₃ katalizátort különböző vízzeloldható foszfin ligandummal módosítva, valamint a Fábos¹³ által a transzfer hidrogénezéshez alkalmazott Shvo-katalizátort használtam, melyekről részletesen a **3. 1 alfejezetben** számolok be.

A reakciók végtermékét gázkromatográfia és NMR spektroszkópia segítségével azonosítottam, a konverziókat az át nem alakult levulinsav és a keletkezett GVL NMR jelintegráljaiból arányából számoltam. Mivel sajnálatos módon a gázkromatográfiás készüléket kezelő számítógép meghibásodott, ezért csak az első néhány kísérlet eredményét tudtam a GC-ben lemérni, így a végső összehasonlítást a ¹H-NMR spektrumok alapján végeztem el.

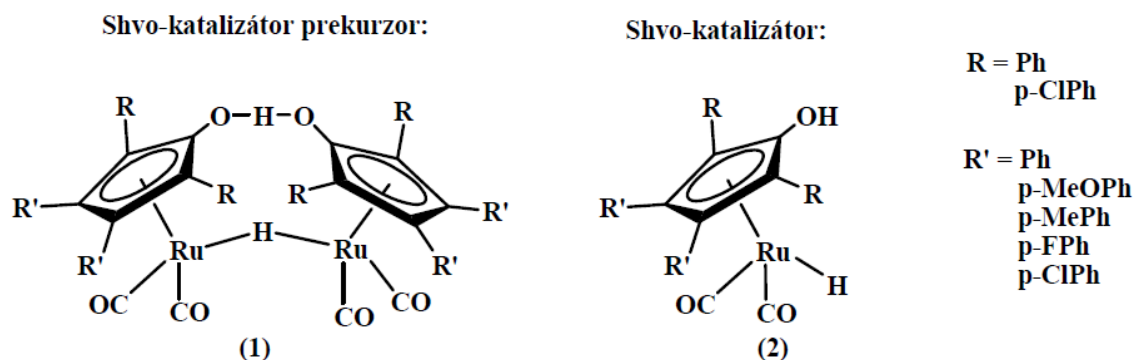
3. Levulinsav katalitikus hidrogénezése gamma-valerolaktonná

3.1 A katalizátorok bemutatása

3.1.1 A Shvo-katalizátor

A Shvo-katalizátor prekursor⁷⁵ ($\{[2,3,4,5\text{-Ph}_4(\eta^5\text{-C}_4\text{CO})]_2\text{H}\} \text{Ru}_2(\text{CO})_4 (\mu\text{-H})$), egy hidrid-híddal összekötött szimmetrikus diruténium-komplex. Eredetileg aldehidek, ketonok, alkének és alkinek hidrogénezésére⁷⁶ illetve vízgáz típusú reakciókban ketonok, aldehidek⁷⁷ és nitroaromás komponensek redukciójára alkalmazták.⁷⁸ Shvo és kutatótársai megfigyelték, hogy amennyiben a reakciót oldószerben hajtják végbe, az befolyásolja a reakció sebességét, a koordináló oldószer és a szubsztrát között ugyanis kompetíció alakul ki (mindezt a ciklohexanon redukciója során figyelték meg). Munkám során nem használtam oldószert, így ennek lehetőségét kiküszöböltem.

A 9. ábrán látható a Shvo-katalizátor diruténium-komplexe (1) melyből kialakul a hidrogénezésre alkalmas aktív katalizátor (2).

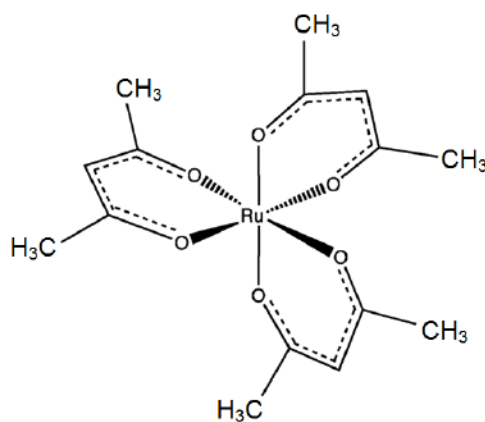


9. ábra. A Shvo- katalizátor prekursor és az aktív katalizátor

Saját kísérleteimhez az általam triruténium-dodekarbonilból ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) előállított katalizátort használtam. Az előállítás menete a **kísérleti részben** olvasható.

3. 1. 2. Ruténium-trisz(acetil-acetonát)

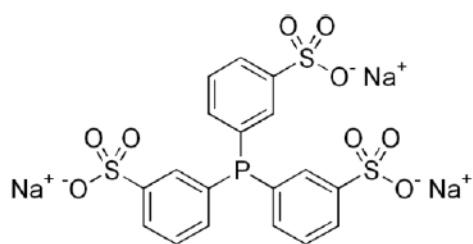
A ruténium-trisz(acetil-acetonát) ($\text{Ru}(\text{acac})_3$), egy monoruténium-komplex, amint az a 10. ábrán is látható. A legtöbb szerves oldószerben oldható, már 1914 óta alkalmazzák, akkor ruténium (III) kloridból és acetil-acetonátból ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) kálium bikarbonát (KHCO_3) jelenlétében állították elő.⁷⁹ Azóta más módszerekkel is szintetizálták, de még mindig használatos az eredeti eljárás is. Alkánokkal történő redukciója során diolefin komplexek alakíthatók ki, általában cink amalgámmal, THF-ban végezve a reakciót.⁸⁰



10. ábra. $\text{Ru}(\text{acac})_3$

3. 1. 3 Vízoldható foszfinok

A vízoldható katalizátorok előnye, hogy könnyen elválaszthatók a keletkezett szerves terméktől, így akár többször is használhatók. Vizes kétfázisú homogén katalízisben ez által széles körben ismertek a vízoldható foszinok. A központi foszfor atomhoz különböző számú csoportok kapcsolhatók, melyek helyes megválasztásával az oldhatóságon túl az elektronikus és szférikus finomhangolásra is lehetőség nyílik. Közismert a trifenilfoszfin ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) trinárium sója, a trifenilfoszfin-triszulfonát, vagy



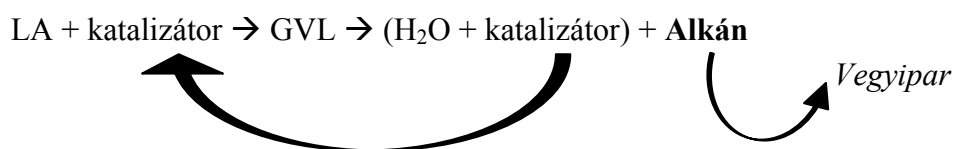
11. ábra. TPPTS

TPPTS ($\text{P}(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$, 11. ábra) amelyet a hidroformilezés során butiraldehid ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) előállításához használnak.⁷²

A későbbiek során fontos tényező lehet a katalizátornak a GVL-ből keletkező alkánoktól való elválaszthatósága, ebben van szerepe a megfelelő vízoldható foszfinnak.

3. 2 Katalitikus hidrogénezés leírása, eredmények

Katalitikus hidrogénezés alkalmával molekuláris hidrogént használunk, a kívánt reakció lejátszódását pedig valamilyen katalizátor segítségével gyorsítjuk, azáltal hogy az egy alacsonyabb aktiválási energiájú útvonalat nyit meg. Számos átmenetifém-komplex (ruténium, ródium, palládium stb. komplexei) képes aktiválni a molekuláris hidrogént heterogén vagy akár homogén fázisban is. Előbbi esetben egy szilárd hordozóra kell felvinni a katalizátort, amely jelentős aktivitás és szelektivitás csökkenést eredményezhet. Munkámban homogén rendszerben végeztem a kísérleteimet, amit lehetővé tett, hogy az alkalmazott Shvo- és a Ru(acac)₃ katalizátorok oldódnak a levulinsavban. A kísérlet végén a Shvo-katalizátor egyszerűen lesűrhető. A foszfinnal módosított ruténium katalizátor a vizes fázissal együtt elválasztható. Ez utóbbinak akkor van szerepe, amikor a GVL-t tovább alakítják alkánokká, mert ekkor kétfázisú rendszer jön létre, amelyből az alkántól a víz, a benne oldott katalizátorral együtt könnyen elválasztható (12. ábra).



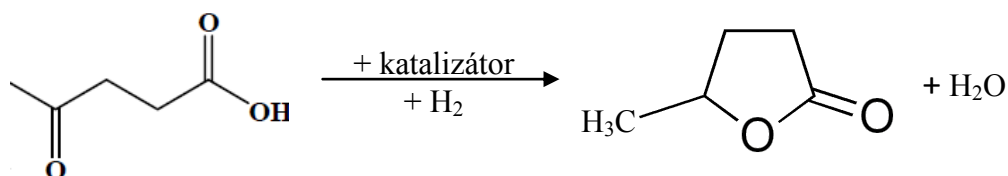
12. ábra. A vízoldható katalizátor elválasztása.

A vékonyan és vastagon szedett betűk a két különböző fázist reprezentálják.

A katalizátorok tehát véső soron újrahasználhatók.

A reakciókörülményeket Fábos¹³ és Mehdi¹² munkája alapján, kis változtatásokkal választottam meg, hogy összehasonlíthatóak legyenek a később kapott eredmények. A levulinsav és a Shvo-katalizátor arányát az említett transzfer hidrogénezési kísérletek alapján 1200-ra állítottam be, ami 6411-szeres levulinsav-ruténium mól aránynak felel meg. Ez utóbbi alapján határoztam meg a Ru(acac)₃ bemérendő mennyiségét is.

A reakciók szelektivitása lényeges tényező a melléktermékek kiküszöbölése miatt. Az általam végzett kísérletek folyamán azonban a ^1H -NMR spektrumok alapján nem volt kimutatható egyéb keletkezett termék, mint a várt GVL és a gyűrűzáródás során létrejött víz, illetve az át nem alakult levulinsav (13. ábra).

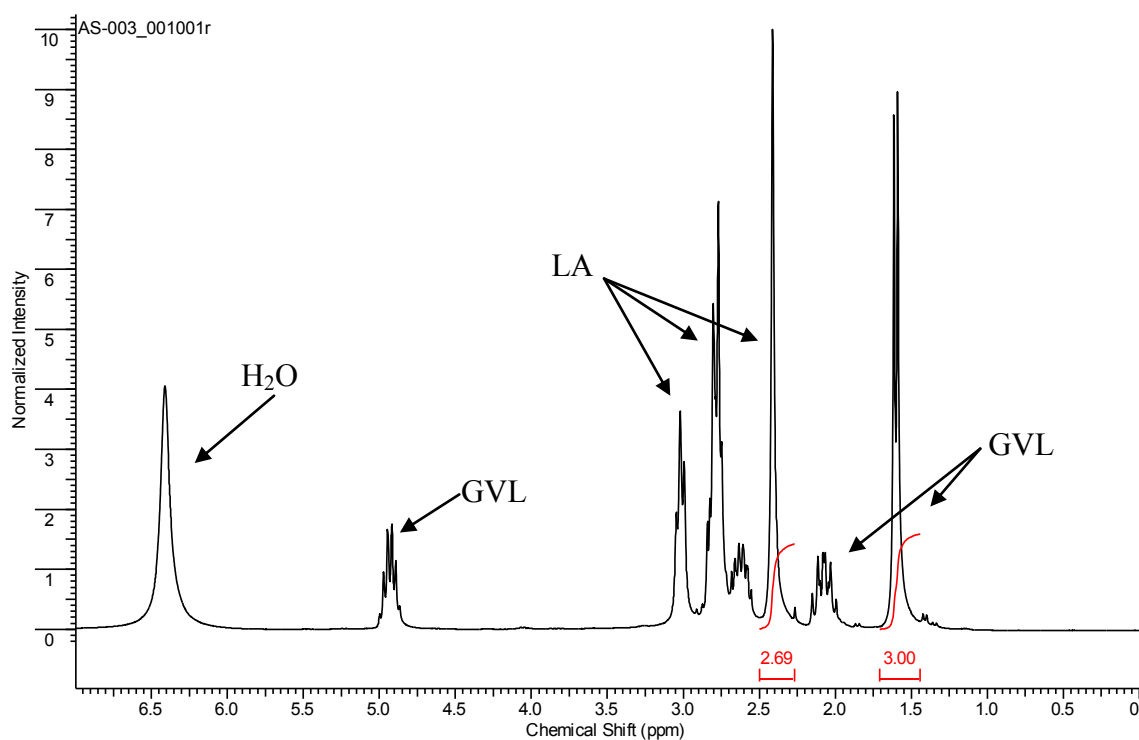


13. ábra. A levulinsav átalakulása GVL-ná homogén katalitikus hidrogénezés során

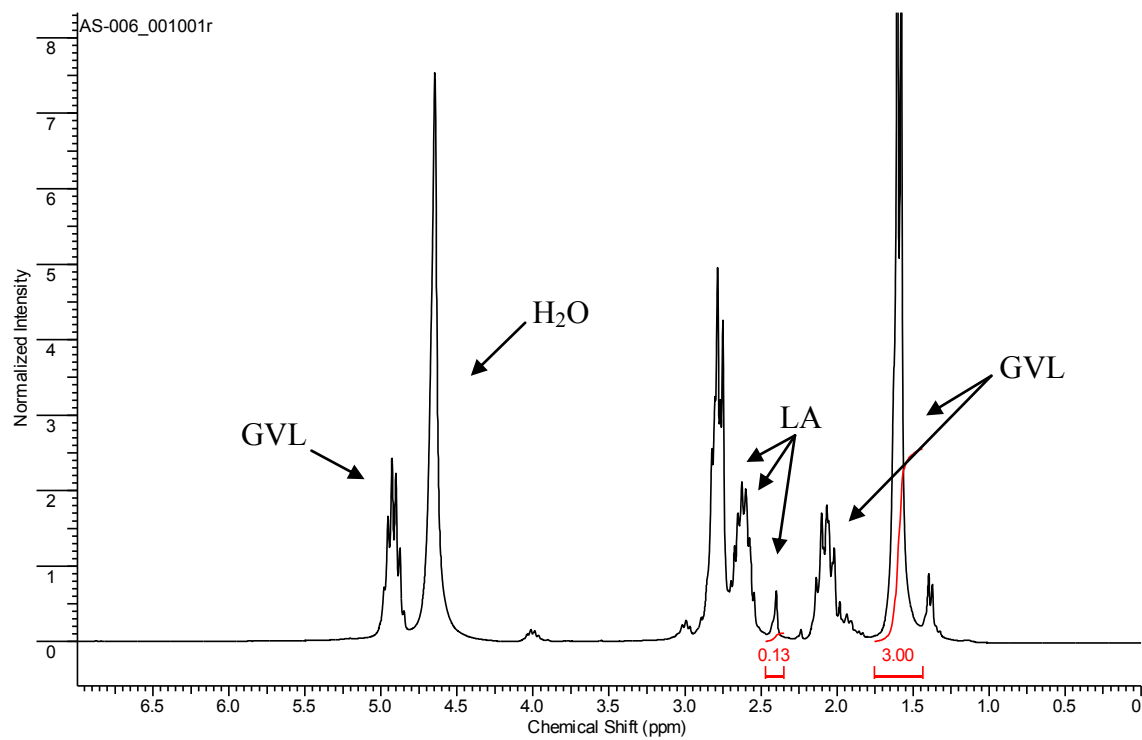
A Shvo-katalizátor vizsgálata során 20 bar hidrogén-nyomáson, 100°C-on, 6 órás reakcióban 50% körüli, míg 8 órás reakcióban, konstans nyomáson 90% feletti konverziót sikerült elérni (14. ábra). A tapasztalat azt mutatta, hogy megadott kiindulási nyomás helyett (ami a reakció előrehaladásával csökken) kedvezőbb a reakció teljes időtartama alatt állandó nyomást alkalmazni. A $\text{Ru}(\text{acac})_3 + \text{TPPTS}$ esetére nem bizonyultak elég erélyesnek a fenti reakciókörülmények, ezért a Mehdi¹² által javasolt módon, 70 bar nyomáson és 140°C-on, de 12 óra helyett 8 órán át végeztem a reakciót. A fent számolt ruténium arány mellett nem sikerült értékelhető kitermelést elérni a magasabb hőmérséklet és nyomás ellenére sem, ezért másmilyen vízzoldható foszfin ligandumot kellett választanom. Mehdi¹² kísérletét $\text{Me}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})$ vízzoldható foszfinnal ismételt meg, amelynek eredménye képen az irodalomnál jobb konverziót (>99.9%) sikerült elérni.

n(LA)/n(Ru)	Katalizátor	T (°C)	t (óra)	p (bar)	Konverzió	Ábra
6411	Shvo	100	6	20	50%	15
6411	Shvo	100	8	-	99.9%	-
6411	Shvo	100	8	20	80%	-
6411	Shvo	100	8	20 (k.)	96%	16
6411	$\text{Ru}(\text{acac})_3 + \text{TPPTS}$	100	8	20 (k.)	1%	17
6411	$\text{Ru}(\text{acac})_3 + \text{TPPTS}$	140	8	70 (k.)	11%	18
2365*	$\text{Ru}(\text{acac})_3 + \text{TPPTS}^*$	140*	12*	70*	95%*	-
2365	$\text{Ru}(\text{acac})_3 + \text{Me}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})$	140	12	70	>99.9%	19,20

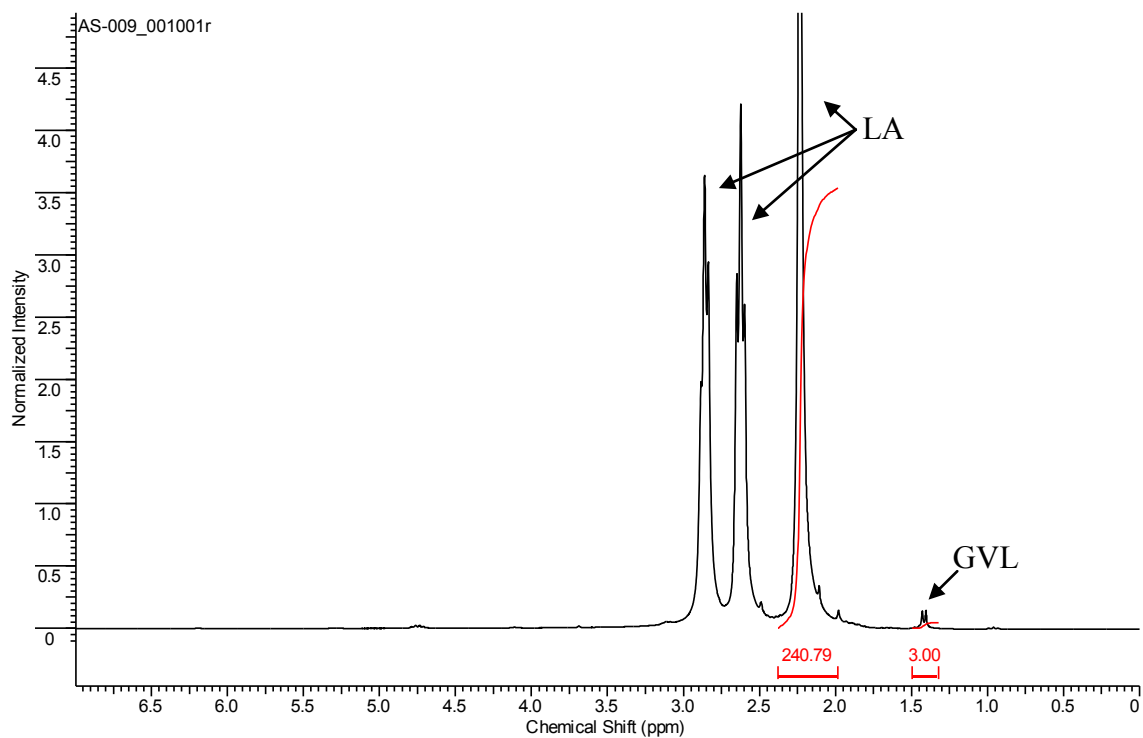
14. ábra. GVL hozama különböző katalizátorok és reakciókörülmények között. Vastag betűkkel Fábos transzfer hidrogénezési reakciójának eredményét, k.-val a konstans nyomást, *-gal a Mehdi által végzett hidrogénezési reakció eredményét jelöltem.



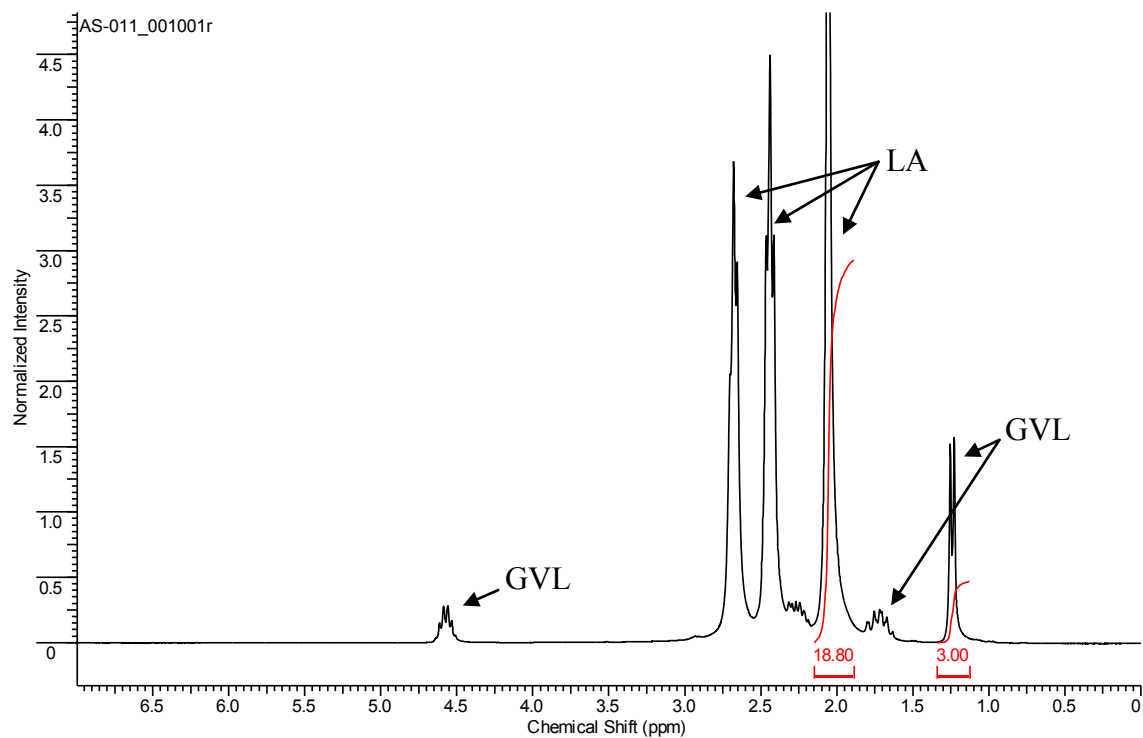
15. ábra. ¹H-NMR spektrum: levulinsav katalitikus hidrogénezése Shvo-katalizátorral, 100°C-on, 20 bar nyomáson, 6 órás reakcióidővel



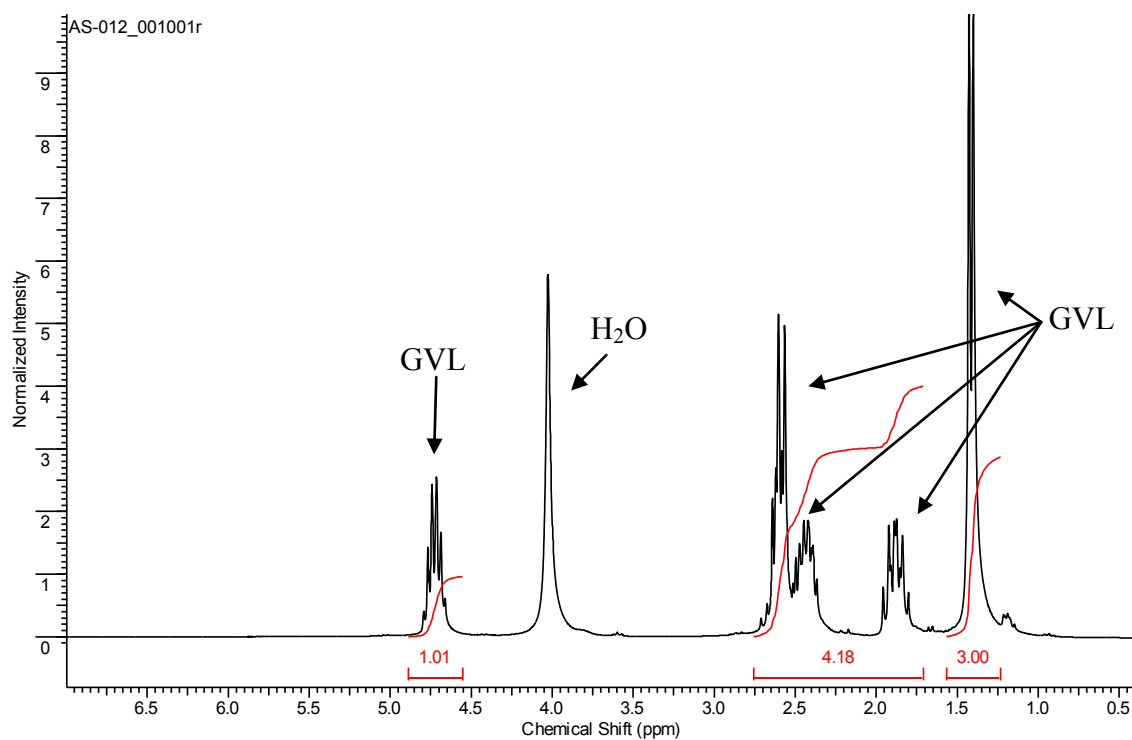
16. ábra. ¹H-NMR spektrum: levulinsav katalitikus hidrogénezése Shvo-katalizátorral, 100°C-on, 20 bar konstans nyomáson, 8 órás reakcióidővel



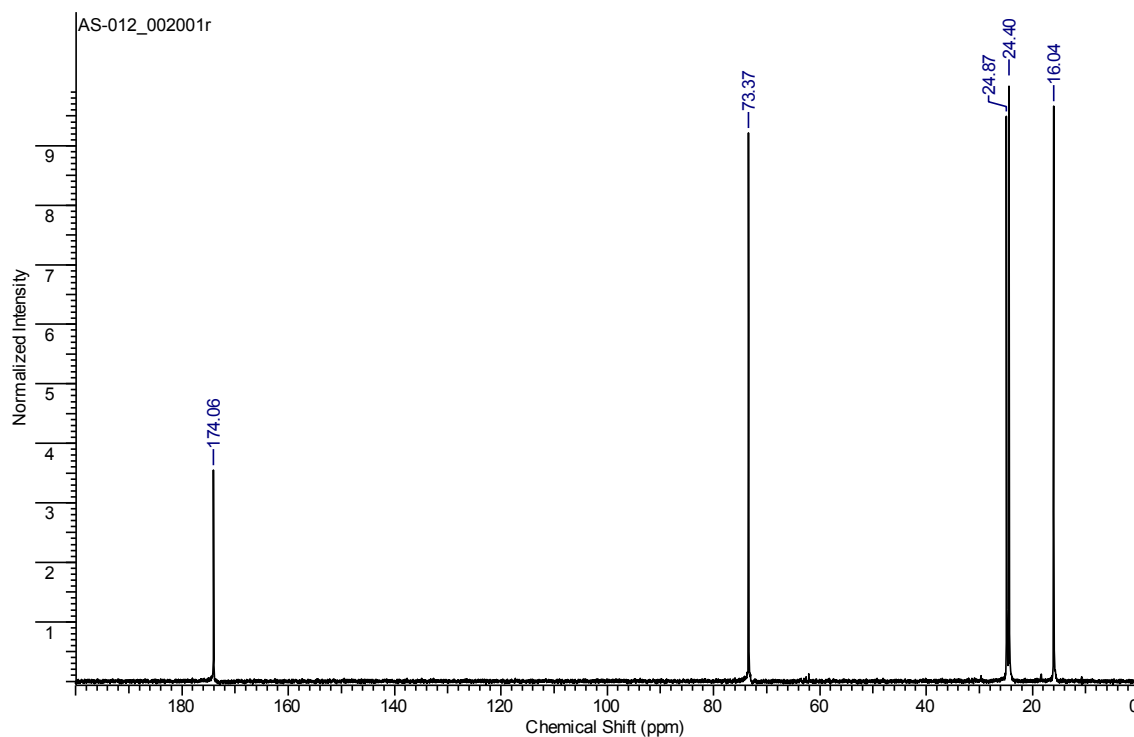
17. ábra. ^1H -NMR spektrum: levulinsav katalitikus hidrogénezése $\text{Ru}(\text{acac})_3$ + TPPTS ligandummal, 100°C -on, 20 bar konstans nyomáson, 8 órás reakcióidővel



18. ábra. ^1H -NMR spektrum: levulinsav katalitikus hidrogénezése $\text{Ru}(\text{acac})_3$ + TPPTS ligandummal, 140°C -on, 70 bar konstans nyomáson, 8 órás reakcióidővel



19. ábra. ¹H-NMR spektrum: levulinsav katalitikus hidrogénezése Ru(acac)₃ + Me₂P(C₆H₄SO₃Na) ligandummal, 140°C-on, 70 bar konstans nyomáson, 8 órás reakcióidővel



20. ábra. ¹³C-NMR spektrum: levulinsav katalitikus hidrogénezése Ru(acac)₃ + Me₂P(C₆H₄SO₃Na) ligandummal, 140°C-on, 70 bar konstans nyomáson, 12 órás reakcióidővel

A felvett ^1H -NMR spektrumokon (15-19. ábra) pirossal jelölve láthatók az el nem reagált levulinsav (^1H -NMR, σ , ppm: 2-2.5), valamint a GVL (^1H -NMR, σ , ppm: 1.3-1,5) csúcsának jelintegráljai. Ezek aránya alapján számolható a reakció konverziója. Az ábrákon látható, hogy nem keletkezett melléktermék.

A 20. ábra a levulinsav $\text{Ru}(\text{acac})_3 + \text{Me}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})$ katalizátorral 12 órán át végzett átalakításának ^{13}C -NMR spektruma, melyen kizárólag a GVL-ből származó szénatomok adtak jelet, amely bizonyítja, hogy a kitermelés közel 100%-os. Megjegyzendő, hogy a >99.9% konverzióérték ez alapján nem számított, mivel a maradék levulinsav mennyisége az NMR spektroszkópia kimutathatósági határa alatt volt. Pontosabb analitika hiányában azonban a 100% nem adható meg. Mindemellett további vizsgálat tárgya, hogy az általam az irodalomból kiválasztott 12 óra reakcióidőnél rövidebb idő alatt ment-e végbe az átalakulás.

Összefoglalóan tehát bebizonyosodott, hogy a Shvo-katalizátor mind a klasszikus homogén katalitikus hidrogénezési, mind a transzfer hidrogénezési reakciókban is jól használható, alacsony LA/ruténium arány mellett is magas konverziót eredményez. A $\text{Ru}(\text{acac})_3$ foszfin ligandummal módosítva azonban erélyesebb körülmények között, a Shvo-katalizátorhoz képest jóval magasabb LA/ruténium aránnyal alkalmazandó. A kísérletekben használt foszfin ligandumok közül a $\text{Me}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})$ bizonyult a leghatékosabbnak, ezért ennek alkalmazását tartom érdemesnek a továbbiakban vizsgálni.

Munkámat röviden megelőzve jelent meg német kutatók publikációja,⁸¹ melyben szintén a $\text{Ru}(\text{acac})_3$ -ot módosították vízzeloldható foszfinokkal a levulinsavból történő GVL előállítás katalizátoraként. NH_4PF_6 hozzáadásával 99% feletti konverziót értek el 160°C -on, 100 bar hidrogén-nyomás mellett, 18 óra alatt. Az ilyen magas hőfokon és nyomáson, valamint ilyen hosszú reakció idővel és egyéb hozzáadott anyag segítségével végzett reakcióval azonban véleményem szerint nem tesznek eleget a zöldkémia egyes előírásainak, ezért mindenképpen érdemesnek tartom folytatni a kísérleteket és feltárni a lehető legalacsonyabb energia-befektetéssel történő átalakítás körülményeit.

A hidrogénezéshez szükséges molekuláris hidrogén előállítására megfelelő módszert ajánl Laurenczy,⁸² a hangyasav (HCOOH) hidrogénre és szén-dioxidra való bontásával:



A reakcióban ruténium katalizátort használt, mono-, di- vagy triszulfonált trifenilfoszfin ligandummal, vagy annak vízzoldható sójával. Mivel a levulinsav előállításakor hangyasav is keletkezik,⁵² annak elválasztásával és bontásával in situ felhasználható hidrogént nyerhetünk.

4. Kísérleti rész

A kísérletekhez felhasznált vegyszereket a Sigma-Aldrich Kft-től, az oldószereket a Reanal Finomvegyszergyár Zrt-től illetve a Molar Chemicals Kft-től, a nitrogén, argon és hidrogén gázpalackokat a Linde Gáz Magyarország Zrt-től rendeltük. A nagynyomású reaktort védőfülkében, plexi pajzs mögött helyeztem el. A ^1H -NMR méréseket Bruker Avance 250 MHz-es készüléken végeztem.

A triruténium-dodekarbonil előállítás:

Egy 50 mL-es háromnyakú gömblombikban feloldottunk 300 mg (0,47 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -t 19 mL 2-etoxietanolban. Az egyik nyakára visszafolyós hűtőt szereltünk, a másikra kapilláris végű gázbevezetőt, a harmadikat pedig üveg dugóval zártuk. A visszafolyós hűtő kivezetéséhez paraffinolajat tartalmazó buborékolatát helyeztünk a CO gáz biztonságos elvezetéséhez. Az oldatot folyamatos kevertetés mellett előbb N_2 gázzal való átbuborékolatással légmentesítettük, majd a reakció további részében folyamatosan CO gázt buborékolattunk át rajta. Az olajfürdő hőmérsékletét 80°C -ra állítottuk, és az oldatot 45 percig kevertettük 2 buborék/perc CO áram mellett. Ennek hatására a kiinduláskor fekete színű oldat lassan vöröses színűvé változott. Ezután 30-45 percen át 135°C -on melegítettük a reakcióelegyet, míg tökéletesen tiszta aranysárga oldatot nem kaptunk. Ekkor a reakcióelegyet hagytuk lehűlni 75°C -ra, a CO sebességét 1 buborék/percre visszavettük, és az oldalsó száron át 182 mg (3,25 mmol) KOH-ot adtunk hozzá. Az oldat folyamatosan sötétedett, majd a teljes, 45 perces reakcióidő végére az oldat folyamatos halványulása mellett narancssárga kristályok váltak ki.

A Shvo-katalizátor előállítása:

100 mL-es, visszafolyós hűtővel felszerelt gömblombikba 160 mg (0,25 mmol) triruténium-dodekarbonilt ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$), 307 mg (69 mmol) 2,5-difenil-3,4-bis(4-metoxifenil)ciklopentadienon ligandumot, valamint 32 mL metanolt mértem be. Az így készített oldatot 80°C -os olajfürdőben refluxoltattam folyamatos kevertetés mellett 40 órán keresztül. A reakció végén 193,8 mg (0,18 mmol) citromsárga színű anyag vált ki.

A levulinsav katalitikus hidrogénezése Shvo-katalizátorral:

3 g (25.86 mmol) levulinsavat és 22,8 mg (0,021 mmol) Shvo-katalizátort mértem be a mágneses keverővel ellátott 25 mL-es Hasteloy-C Parr reaktorba, majd 20 bar (egy esetben egyszeri a többi esetekben konstans) hidrogén-nyomás ráengedése után a 100°C-ra előmelegített olajfürdőbe helyeztem. Mind a 6 órás, mind a 8 órás reakciók végeztével a keletkezett terméket a lehűlést követően NMR spektroszkópiával vizsgáltam (15-16. ábra).

A levulinsav katalitikus hidrogénezése Ru(acac)₃ katalizátorral, TPPTS ligandummal:

A mágneses keverővel felszerelt 25 mL-es Hasteloy-C Parr reaktorba 6 g (51.68 mmol) levulinsavat, 0,0014 mg (0,0035 mmol) Ru(acac)₃-ot és 18 mg (3,16 mmol) TPPTS-t mértem be. Az első kísérletben 20 bar konstans hidrogén-nyomást engedtem a reaktorba és 100°C-os olajfürdőbe helyeztem, a második esetben 70 bar konstans nyomást alkalmaztam és 140°C-ra melegítettem elő az olajfürdőt. A termékeket NMR spektroszkópiával vizsgáltam (17-18. ábra).

A levulinsav katalitikus hidrogénezése Ru(acac)₃ katalizátorral, Me₂P(C₆H₄SO₃Na) ligandummal:

3,8 g (33 mmol) levulinsavat, 21,6 mg (0,055 mmol) Ru(acac)₃-ot és 131 mg (0,55 mmol) Me₂P(C₆H₄SO₃Na)-t mértem be a mágneses keverővel felszerelt 25 mL-es Hasteloy-C Parr reaktorba, majd 70 bar hidrogén-nyomáson, 140°C-os olajfürdőben 8 órán keresztül végeztem a kísérletet. A keletkezett terméket NMR spektroszkópia segítségével ellenőriztem (19-20. ábra).

5. Konklúziók, további célok

A fosszilis-alapú energiahordozók és vegyipari alapanyagok túlsúlya a jövőben várhatóan egyre inkább csökkenni fog, szemben az átalakításuk révén nyert termékek iránti kereslettel. A kitermelés, szállítás és tárolás nehézségei mellett a nyersanyagok lelőhelyeinek egyenetlen eloszlása is komoly nehézségeket vet fel, emiatt a megújuló forrásokat célzó innovatív kutatásokra szükség van. A zöldkémia térnyerése közelebb viheti az emberiséget ahhoz, hogy a vegyipar is környezetbarát módon működhessen. Jelentős potenciál van a nem ehető szénhidrátokból előállított alapanyagokban (ilyen például a levulinsav is), amelyek több szempontból is igen előnyösnek bizonyulnak. Részben előállításukkal csökkenthető a mezőgazdasági és lakossági szerves hulladékok mennyisége, illetve természetes, könnyen lebomló termékeket kaphatunk.

A levulinsavból szintetizált GVL mindemellett bizonyítottan alkalmas üzemanyag-adaléknak, gyújtóanyagadéknak, alkánok és környezetbarát oldószerek, azaz ionos folyadékok kiinduló vegyületének. Óriási előnye, hogy nem mérgező, biztonságosan szállítható, tárolható, fizikai és kémiai tulajdonságai alapján a legtöbb hasonló vegyület közül kiemelkedik. Előállítása történhet klasszikus homogén katalitikus hidrogénezéssel vagy transzfer hidrogénezéssel. Mindkét módszer esetén különösen ajánlott a Shvo-katalizátor alkalmazása. Klasszikus katalitikus hidrogénezés során alacsonyabb hőfokon és kisebb hidrogén-nyomás mellett, energiatakarékosabb módon, kisebb bemérési mennyiségben használható, mint a vízdoldható foszfínnal módosított $\text{Ru}(\text{acac})_3$. Ez utóbbinak Mehdi¹² által javasolt körülmények között, $\text{Me}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})$ ligandummal módosított változata ígéretes konverziót eredményezett. A reakciók végeztével a Shvo-katalizátor nagy része leszűrhető, míg a $\text{Ru}(\text{acac})_3 + \text{vízdoldható foszfin ligandum}$ a további átalakítással nyert alkántól elválasztható, így újrahasznosítható.

A további céljaim között szerepel, hogy a $\text{Me}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})$ ligandummal módosított $\text{Ru}(\text{acac})_3$ katalizátor alkalmazása mellett a lehető legalacsonyabb hőmérsékleten, nyomáson és reakcióidővel, emellett magas kitermeléssel beállítsam a megfelelő reakciókörülményeket. A közeljövőben megvizsgálom a reakció pH-függésének hatását a konverzióra és a GVL-ből bázikus katalizátorokkal történő alkánok szintézisének lehetőségére. Tervezem a katalizátorok előállítási költségének összehasonlító elemzését is.

Irodalomjegyzék

-
- ¹ D. B. GRIGG 1974: *The Agricultural Systems of the World*. – Cambridge University Press
- ² J. DIAMOND 2005: *Collapse: How Societies Choose to Fail or Succeed*. – Viking Books, New York
- ³ Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, 1998, Ele. Rd.
- ⁴ U.S Census Bureau, International Data Base, 2010
- ⁵ Population Reference Bureau, 2008
- ⁶ World Bank: World Development Indicators, Ele. Rd.
- ⁷ T.R. MALTHUS 1826: *An Essay on the Principle of Population*. – London, John Murrey
- ⁸ International Energy Agency, 2010: *Key World Energy Statistics 2010*.– pp. 6-7.
- ⁹ International Energy Agency, 2010: *Key World Energy Statistics 2010*.– pp. 21.
- ¹⁰ Europe's Energy portal (<http://www.energy.eu/>)
- ¹¹ HORVÁTH I.T.– H. MEHDI – FÁBOS V. – BODA L. – MIKA L.T 2008; *Green Chemistry*, 10, pp. 238.
- ¹² I HORVÁTH I.T.– H. MEHDI – FÁBOS V. – BODA L. – MIKA L.T 2008: *Top.Catal.*, 48, pp. 49-54
- ¹³ FÁBOS V. 2009: Doktori Értekezés, ELTE TTK, Budapest
- ¹⁴ R. F. TYLECOTE 1991: 'Iron in the Industrial Revolution' in R. F. Tylecote. – *The Industrial Revolution in Metals* (Institute of Metals), London
- ¹⁵ D. LECKEL 2009: Diesel Production from Fischer-Tropsch: The Past, the Present, and New Concepts. – *Energy Fuels*
- ¹⁶ M. A. EVANS 2004: Coal mining: ancient use of outcropping coal.– *Encyclopædia Britannica*, Cambridge University Press, Cambridge
- ¹⁷ G.B. WEINBERG – L.H. KULLER – P.A. STEHR 1985: A case-control study of stomach cancer in a coal mining region of Pennsylvania. – *Cancer*, vol. 56
- ¹⁸ P.A. COSTIGAN – A.D. BARNHISEL – R.P. GEMMELL 1982: Characteristics and Reclamation of 'Acid Sulfate' Mine Spoils. In: *Acid Sulfate Weathering II*. – *Soil Science Society of America*, Madison, Wisconsin
- ¹⁹ P. KOTIN – H.L. FALK 1959: The role and action of environmental agents in the pathogenesis of lung cancer. I. Air pollutants. – *Cancer*, vol. 12

-
- ²⁰ International Energy Agency 2010: Key World Energy Statistics 2010., pp. 14.
- ²¹ International Energy Agency 2010: Key World Energy Statistics 2010., pp. 24
- ²² Europe's Energy portal (<http://www.energy.eu/>)
- ²³ P. HOLAND 2010: What happens when a fail-safe fails. – *New Scientist*, 2759, pp. 8.
- ²⁴ T. HAZEN 2010: Gulf oil slick in disappearing trick.– *New Scientist*, 2772, pp. 4.
- ²⁵ A. J. CAVALLO 2004: Hubbert's Petroleum Production Model: An Evaluation and Implications for World Oil Production Forecasts. – *Natural Resources Research*, 13, pp. 4.
- ²⁶ J. C. CAMPBELL 1998: End of cheap oil – *Scientific American*
- ²⁷ International Energy Agency 2010: Key World Energy Statistics 2010, 24, pp. 8.
- ²⁸ International Energy Agency 2010: Key World Energy Statistics 2010. 24, pp. 10-11
- ²⁹ Europe's Energy portal (<http://www.energy.eu/>)
- ³⁰ *Nobel Lectures, Chemistry 1901-1921*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1966
- ³¹ „The International Energy Outlook 2009”. U.S Energy Information Administration, 2009
- ³² V. SMIL 2004: Enriching the Earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the Transformation of World Food Production. – *M.I.T Press*, Cambridge
- ³³ „HFCIT Hydrogen Production: Natural Gas Reforming". U.S. Department of Energy. 2008
- ³⁴ A. L. DICKS 1996: Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow. – *Journal of Power Sources*, 61, 1-2, pp.113-124.
- ³⁵ H. S. CLARKE 1997: Catalytic aspects of the steam reforming of hydrocarbons in internal reforming fuel cells. – *Catalysis Today*, 38, 4, pp. 411-423
- ³⁶ OLÁH GY. – A. GOEPPERT – G. K. S. PARAKASH 2006: Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy. – *Wiley-VCH*, Weinheim
- ³⁷ EIA - Natural Gas Issues and Trends, 1998
- ³⁸ Europe's Energy portal (<http://www.energy.eu/>)
- ³⁹ A. E. KRAMER 2009: Russia Cuts Off Gas Deliveries to Ukraine.– *New York Times*, New York
- ⁴⁰ „2009 Renewable Energy Data Book”. U.S Department of Energy, 2009
- ⁴¹ „2010 Ethanol Industry Outlook: Climate of Opportunity”. Renewable Fuels Association, 2010

-
- ⁴² Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), 2010
- ⁴³ HORVÁTH I.T. 2007: Innovation and Green Chemistry, *Chem. Rev.*, 107, pp. 2196-2173
- ⁴⁴ C.B. FIELD 1998: Primary production of the Biosphere: Integrating Terrestrial and Oceanic Components. – *Science*, 281, pp. 237-240
- ⁴⁵ A. CORMA – S. IBORRA – A. VELTY 1997, *Chem. Rev.*, 107, 2411.
- ⁴⁶ K. BARTA 2000, *Magyar Kémikusok Lapja*. 55, pp. 173.
- ⁴⁷ P. T. ANASTAS – J. C. WARNER 1998: *Green Chemistry: Theory and Practice*. – Oxford University Press, Oxford, UK
- ⁴⁸ J. LANGE – R. PRICE – P. M. AYOUB – J. LOUIS – L. PETRUS – L. CLARKE – H. GOSSELINK 2010: Valeric Biofuels: A Platform of Cellulosic Transportation Fuels. – *Angew. Chem. Int. Ed.*, 10, pp. 1002
- ⁴⁹ HORVÁTH I.T. – FÁBOS V. – MIKA L.T. 2008: Szabadalom HU 08 00292
- ⁵⁰ HORVÁTH I.T. 2010: A Gamma-valerolakton, a fenntartható vegyipar egyik lehetséges folyékony alapanyaga. – *Magyar Tudomány*, Budapest
- ⁵¹ FEGYVERNEKI D. – ORHA L. – LÁNG GY. – HORVÁTH I.T. 2009: Gamma-valerolactone-based solvents. – *Tetrahedron*, 66, pp. 1078-1081
- ⁵² W. W. MOYER 1942: Patent US 2270328
- ⁵³ S. W. FITZPATRIK 1989: Patent WO 8910362
- ⁵⁴ S. W. FITZPATRIK 1996: Patent WO 9640609
- ⁵⁵ R. H. LEONARD 1956, *Ind. Eng. Chem.*, 48, pp. 1331.
- ⁵⁶ J. Y. CHA – M. A. HANNA 2002, *Ind. Crops. Prod.*, 16, pp. 109.
- ⁵⁷ B. V. TIMOKHIN 1999: Levulinic acid in organic synthesis. – *Russ. Chem. Rev.*, 68 (1), pp. 73–84.
- ⁵⁸ A. MESSERSCHMIDT 1881, *Ann.*, 208, pp. 96.
- ⁵⁹ C. WOLFF 1881, *Ann.*, 208, pp. 104.
- ⁶⁰ H. A. SHCUTTE – R. W. THOMAS 1930, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, pp. 3010.
- ⁶¹ B. B. ALLEN – B. W. WYATT – H. R. HENZE 1939, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, pp. 843.
- ⁶² R. V. CHRISTIAN, Jr. – H. D. BROWN – R. M. HIXON 1947, *J. Am. Chem. Soc.* 69, pp. 1961
- ⁶³ H. S. BROADBENT – T. G. SELIN 1936, *J. Am. Chem. Soc.*, 28, 2343.
- ⁶⁴ L. E. MANZER 2003: Patent US 6617464
- ⁶⁵ JOÓ F. – TÓTH Z. – BECK M.T. 1977, *Inorg. Chim. Acta*, 25, pp. 61.

-
- ⁶⁶ R. M. BULLOCK – M. SCHLAF – E. M. HAUPTMAN 2002: Patent US 6462206
- ⁶⁷ N. MARTÍNEZ-PEREZ – S.J. CHERRYMAN – G.C. PREMIER – R.M. DINSDALE – D.L. HAWKES – F.R. HAWKES – K. KYAZZE – A.J. GUWI 2007: Biomass and Bioenergy. – *Elsevier*, 31, 2-3, pp. 95-104.
- ⁶⁸ A. MELIS 2001: Hydrogen Production. Green Algae as a Source of Energy. – Plant physiology, *Am. Soc. Plant Biol.*, Vol. 127, pp. 740-748.
- ⁶⁹ JOÓ F. 2001: Aqueous Organometallic Catalysis, *Kluwer Academic Publishers*
- ⁷⁰ J.C. WILSE – M. J. J. WILLIAMS 2007, *Tetrahedron Letters*, 48, pp. 3639.
- ⁷¹ S. OGO – T. ABURA – Y. WATANABE 2002, *Organometallics*, 21, pp. 2964.
- ⁷² Y. SHVO – D. CZARKIE – Y. RAHAMIM 1986, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, pp. 7400.
- ⁷³ C. P. CASEY – S. W. SINGER – D. R. POWELL – R. K. HAYASI – M. KAWANA 2001, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, pp. 1090.
- ⁷⁴ HORVÁTH I.T – H. MEHDI – FÁBOS V.; KAPOSY N. 2008: Szabadalom HU 08 00662
- ⁷⁵ Y. SHVO – D. CZARKIE – Y. RAHAMIM 1986, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, pp. 7400.
- ⁷⁶ Y. BLUM – D. CZARKIE – Y. RAHAMIM. – Y. SHVO 1985, *Organometallics*, 4, pp. 1459.
- ⁷⁷ Y. SHVO – D. CZARKIE 1986, *J. Organomet. Chem.*, 315, C25.
- ⁷⁸ Y. SHVO – M. ABED; Y. BLUM – R. M. LAINE 1986, *Isr. J. Chem.*, 27, pp. 267.
- ⁷⁹ G. A. BARBIERI 1914, *Atti accad, Lincei*, 23, pp. 334–40.
- ⁸⁰ M. A. BENETT – M. J. BYRNES – KOVÁČYK I. 2004, *J. O. Chem.*, 689, 24, pp. 4463.
- ⁸¹ F. M. A. GEILEN – B. ENGENDAHL – A. HARWARDT – W. MARQUARDT
PROF. DR – J. KLANKERMAYER PROF. DR. – W. LEITNER PROF. DR. 2010:
Selective and Flexible Transformation of Biomass-Derived Platform Chemicals by a
Multifunctional Catalytic System. – *Angew. Chem.*, 12, 32, pp. 5642-5646.
- ⁸² G. LAURENCZY – C. FELLAY – P. DYSON 2008: Hydrogen production from
formic acid. – Patent WO 2008047312 20071017